含 POSS 侧基的非环二烯烃易位聚合及离子型杂化聚合物表征

谢美然* 韩会景 金瓯悦 杜春霞

(华东师范大学化学系 上海 200241)

摘要 基于七异丁基-胺丙基-多面体低聚倍半硅氧烷(POSS-NH₂)与溴丁烯或溴代十一烯反应,一步法合成了含 POSS 侧基的两种杂化二烯烃。以钉卡宾络合物为催化剂的非环二烯烃易位(ADMET)聚合,短链二烯烃未能发生,而长链二烯烃能顺利实现。将杂化二烯烃转变为离子型杂化二烯烃,其 ADMET 聚合活性较高,随着反应时间延长,聚合物分子量明显增大,分子量分布变窄,体现了逐步聚合的特征。核磁共振分析揭示了聚合物的不饱和结构和聚合反应的变化过程。主链不饱和的无定形聚合物,经氢化作用转变为饱和的离子型杂化聚乙烯,POSS 基团精确地连接在聚乙烯骨架的侧位上,且 POSS 基团和聚乙烯骨架均表现出较强的结晶能力。这种离子型杂化聚乙烯具有球形的单分子或聚集形态,可直接构筑纳米尺度的聚合物材料。

关键词 多面体低聚倍半硅氧烷;非环二烯烃易位聚合;离子型杂化聚合物;表征;形态

Synthesis of Ionic Hybrid Polymers with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Pendant by Acyclic Diene Metathesis Polymerization and Characterization

Xie, Meiran* Han, Huijing Jin, Ouyue Du, Chunxia

(Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200241)

Abstract On the basis of nucleophilic substitution of aminopropyl heptaisobutyl-polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS-NH₂) with 4-bromo-1-butene or 11-bromo-1-undecene, two types of α,ω -diene monomers *N,N'*-bis(butenyl)-aminopropyl-POSS (**M1**) and *N,N'*-bis(10-undecenyl)-aminopropyl-POSS (**M2**) with POSS pendant were synthesized by one-step reaction, respectively. Acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization has proven to be a versatile tool for the production of novel polymeric materials. Using tricyclohexylphosphine[1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene]benzylidene ruthenium (IV) dichloride (second generation Grubbs catalyst, **Ru-II**) as the catalyst, ADMET polymerization behaviors of monomers **M1** and **M2** were investigated in toluene, and the results showed that no polymerization occurred for **M1**, which may be caused by the steric hindrance of the POSS units and the strong complexation between N of the monomer and Ru of Grubbs catalyst, while polymerization of **M2** was well conducted to give the POSS-containing hybrid polymer **P2** with moderate molecular weight (*M_n*) of 29.4 kDa and large polydispersed index (PDI) of 2.21 at the time point of 24 h. After ionization of N in **M2** with methyl iodide, the methylated ionic α,ω -diene monomer **M3** was obtained. **M3** displayed a good performance of ADMET polymerization catalyzed by **Ru-II**, and the corresponding polymers **P3** (**a**~**d**) have the *M_n* values of 37.1, 43.9, 86.4 and 108.2 kDa under different reaction time of 24, 48, 96 and 144 h, respectively, and also their PDIs become narrower from 1.94 to 1.63 as the reaction time prolonged. The unsaturated hybrid polymer **P3d** with the highest *M_n* was further hydrogenated by *p*-toluenesulfonhydrazide and converted into the saturated hybrid polymer **P4** with polyethylene backbone and POSS pendant at the precise position of main chain, and the hydrogenation degree was reasonably high with virtually little remaining unsaturation as monitored by ¹H NMR spectroscopy. **P4** demonstrated an obviously crystallinity for both POSS group and polyethylene backbone, showing strong reflections at 2 θ of 7.9°, 8.0°, 8.8°, 11.8°, 19.9° and 21.2° in X-ray diffraction patterns. The morphology of this hybrid polyethylene was investigated by atom force microscopy, and exhibited a spherical morphology with different diameter of 200, 500 and 1000 nm, which being in accordance with the size of unimolecular polymer containing about 100 POSS units in each hybrid polyethylene and their congregates.

Keywords polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS); acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization; ionic hybrid polymers; characterization; morphology

1 引言

20 世纪 90 年代初发展起来的钉卡宾催化剂,具有

稳定性好、催化活性高和官能团耐受性强等突出特点,在易位聚合反应中获得了广泛的应用。非环二烯烃易位(ADMET)聚合,是常见的几种易位聚合方法之一,遵循

* E-mail: mxie@chem.ecnu.edu.cn; Tel.: 021-54340058; Fax: 021-54340058

Received April 7, 2013; published June 13, 2013.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21074036).

项目受国家自然科学基金(No. 21074036)资助。

逐步聚合机理, 已成为制备精确取代的功能化聚乙烯强有力的工具^[1]. 二烯烃来源广泛, 设计灵活, 合成简便, 通过 ADMET 聚合可得到各种结构的功能聚合物. 如“精确支化”的线形低密度聚乙烯^[2], 含 γ -丁内酯环状单元的聚乙烯^[3], 遥爪型聚合物^[4], 液晶聚合物^[5], 离子型聚烯烃^[6], 超支化聚合物^[7], 共轭聚合物^[8], 以及基于可再生资源糖类、植物油、萜烯等原料的聚合物等^[9].

多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)常为笼形八聚结构, 直径介于 1~3 nm, 这种独特而规整的结构使得 POSS 与聚合物、生物体系以及活性表面具有很好的相容性. POSS 与聚合物共混制备的纳米复合材料或分子尺度上的有机-无机杂化材料, 能有效地降低材料的介电常数, 改善材料的热性能、机械性能、耐火性、防水防油性、易加工性、牢固度和透明度等. 因此, POSS 被认为是一种优良的纳米构筑材料.

本文利用商品化原料, 一步法合成了含 POSS 侧基的杂化二烯烃及其离子型杂化二烯烃, 考察了它们的 ADMET 聚合行为, 比较了二烯烃间隔基团长短对聚合反应的影响, 表征和测试了杂化聚合物的结构和形态. 据我们所知, 尚无含 POSS 侧基的离子型杂化易位聚乙炔的研究报道.

2 结果与讨论

2.1 含 POSS 侧基的二烯烃单体的合成与表征

含 POSS 侧基的杂化二烯烃及其离子型杂化二烯烃单体的合成路线, 如图式 1 所示.

七异丁基-胺丙基-多面体低聚倍半硅氧烷(POSS-NH₂)与溴丁烯或溴代十一烯混合, 以三乙胺作

为缚酸剂, 在四丁基碘化铵催化作用和加热条件下反应 24 h, 一步法合成得到短链二烯烃单体(M1)或长链二烯烃单体(M2). 二烯烃与碘甲烷于室温下搅拌反应, 得到离子化的长链二烯烃单体(M3). 经核磁共振、红外光谱和元素分析, 检测了单体结构和纯度. 例如, M3 的 ¹H NMR 谱(图 1A)显示, 双键上的质子=CH 和=CH₂ 分别在 δ 5.83~5.78 和 5.01~4.92 处出现多重峰, 与 N 原子连接的甲基和亚甲基分别在 δ 3.54~3.53 和 3.44~3.35 处出现多重峰以及在 δ 3.33 处出现单峰, POSS 基团上与 Si 原子相连接的亚甲基在 δ 0.68~0.61 处出现多重峰; M3 的 ¹³C NMR 谱(图 1B), 在 δ 139.03 和 114.18 处显示了双键碳, 在 δ 49.00 处显示了 N 原子上的甲基碳, 在 δ 8.78 处显示了 Si 原子上亚甲基碳的信号, 表明单体结构正确. 通过简易的方法, 方便地得到了几种不同结构和性质的二烯烃单体.

2.2 含 POSS 侧基的杂化二烯烃单体的 ADMET 聚合和聚合物的表征

二烯烃单体的 ADMET 聚合, 遵循逐步聚合机理, 反应时间较长, 反应时有乙烯小分子副产物释放, 需在较高浓度、减压或惰性气体驱赶条件下不断排除平衡体系的乙烯, 才能得到高分子量聚合物.

短链二烯烃单体(M1)在第二代 Grubbs 催化剂(Ru-II)作用下, 没有发生 ADMET 聚合. 可能是一方面体积庞大的 POSS 侧基靠近双键, 对短链二烯烃造成了明显的空间位阻, 降低了单体的反应活性; 另一方面, 给电子能力强的氮原子距离双键也很近, 它与催化剂配位并与双键共同形成了稳定的六元环状结构, 使得催化剂失去活性, 即产生了“负邻位基团效应”^[10]. 当氮原

图式 1 含 POSS 侧基的杂化二烯烃单体的合成和 ADMET 聚合

Scheme 1 Synthesis of diene with POSS pendant and acyclic diene metathesis polymerization

图1 离子型杂化二烯烃单体 **M3** 的 ^1H NMR (A) 和 ^{13}C NMR (B) 谱图
Figure 1 ^1H NMR spectrum (A) and ^{13}C NMR spectrum (B) of ionic monomer **M3**

子与双键之间的间隔基团加长, 上述不利影响将减轻或消失。结果表明, 长链二烯烃单体(**M2**)显示了较高的 ADMET 聚合活性, 收率达 90%, 聚合物分子量较高 ($M_n = 29.4$ kDa), 分子量分布较宽 ($\text{PDI} = 2.21$), 符合 ADMET 聚合反应的一般规律。

离子型杂化二烯烃单体的 ADMET 聚合研究较少^[11]。本文对离子型杂化长链二烯烃单体(**M3**)的 ADMET 聚合反应进行了比较详细的研究, 反应结果见表 1 和图 2 所示。在相同的反应时间内, 离子型杂化单体 **M3** 的 ADMET 聚合物(**P3a**)分子量($M_n = 37.1$ kDa)比相应中性聚合物 **P2** 的大, 分子量分布变窄 ($\text{PDI} = 1.94$), 表明离子型杂化单体的聚合反应活性高一些。这可能是由于氮原子被离子化后, 其给电子能力下降, 与催化剂的配位作用减弱所致。随着反应时间的延长, 聚合物分子量明显增大, 最高能达到 100 kDa 以上, 这在 ADMET 聚合中并不多见; 而分子量分布指数逐渐变小, 符合逐步聚合反应特征。

聚合反应的发生及反应进行的程度, 可从核磁共振谱得到证实(图 3)。聚合反应发生后, 主链骨架上的双键

表 1 离子型杂化单体 **M3** 在不同反应时间下的 ADMET 聚合

Table 1 ADMET polymerization behavior of ionic monomer **M3** under different reaction time^a

Entry	Polymer	<i>t</i> /h	M_n^b /kDa	PDI^b
1	P3a	24	37.1	1.94
2	P3b	48	43.9	1.87
3	P3c	96	86.4	1.74
4	P3d	144	108.2	1.63

^a Reaction conditions: $[\text{M}]_0 : [\text{C}]_0 = 100 : 1$, $[\text{M}]_0 = 0.40$ mol/L, $T = 60$ °C, toluene = 0.5 mL, $[\text{Ru-II}] = 8.0 \times 10^{-2}$ mol/L; ^b determined by GPC in DMF relative to monodispersed polystyrene standards.

图2 离子型杂化聚合物的 GPC 曲线图
Figure 2 GPC traces of ionic hybrid polymers

质子(t)在 δ 5.35 处出现了新峰, 而端双键质子(a 和 b)在 δ 5.8 和 5.0 附近的出峰, 当反应进行 48 h 后还有明显的残留(图 3A), 当反应进行 144 h 后变得很微弱(图 3B), 此时骨架上的双键质子峰非常强烈, 反应程度较高, 这反映了聚合反应按逐步机理进行的变化过程。

2.3 不饱和聚烯烃的氢化和离子化聚乙烯

易位聚合物的特征是主链为不饱和结构, 经氢化反应, 可得到主链饱和的聚乙烯。含 POSS 侧基的不饱和和离子化聚烯烃 **P3d**, 在加热条件下被对甲苯磺酰肼氢化后, 转变为主链饱和的离子化聚乙烯 **P4**, 见图 4。

氢化反应后, 原来的主链不饱和双键质子在 δ 5.35 处的强峰几乎完全消失, 在 δ 5.0 附近的端双键质子峰有少量残留, 氢化程度达 95% 以上。

对氢化前后的聚合物进行了 X-射线衍射分析, 如图 5 所示。氢化前, 不饱和聚合物 **P3d** 在 $2\theta = 21^\circ$ 附近有一个很宽的弥散峰, 未出现明显的结晶衍射峰, 表明 POSS 侧基均匀分散在聚合物基质中, 未能有效的规整排列, 无结晶现象发生, 即 **P3d** 为无定形聚合物, 这与我们以前研究的含 POSS 侧基的烯炔易位聚合物情形相似^[12]。而氢化后的饱和聚合物 **P4** 在 2θ 为 7.9° , 8.0° , 8.8° , 11.8° 和 19.9° 等位置上有强而尖锐的衍射峰, 与 POSS 侧基的结晶衍射峰吻合^[13], 且在 2θ 为 21.2° 处出现了聚乙烯的结晶衍射峰, 说明氢化后 POSS 侧基和聚乙烯主链(连续 20 个亚甲基单元)各自表现出较强的有序排列。

图3 聚合物 **P3b** (A)和 **P3d** (B)的 ^1H NMR 谱图
Figure 3 ^1H NMR spectra of polymers **P3b** (A) and **P3d** (B)

图4 氢化后饱和结构的离子型杂化聚乙烯 **P4** 的 ^1H NMR 谱图
Figure 4 ^1H NMR spectrum of polymer **P4** after hydrogenation of **P3d**

和结晶趋势. 这与文献报道的结果相符合, 即当精确取代的支链间距为 15 个碳原子时, 己基支化聚乙烯为半结晶聚合物^[14], 而过去已知的具有相同数量(每 1000 个

碳原子上有 66 个左右)己基支链的所有乙烯/辛烯共聚物都是无定形的. 这表明, 与无规支化的聚合物相比较, 用 ADMET 聚合制备的精确取代聚乙烯具有忍受高得多的取代缺陷浓度而不至于破坏支链堆积到晶片中去的能力, 显示出这种聚合方法的独特优势.

图5 不饱和杂化聚合物 **P3d** 和杂化聚乙烯 **P4** 的 X-射线衍射图
Figure 5 X-ray diffraction patterns of unsaturated hybrid polymer **P3d** and saturated hybrid polyethylene **P4**

离子型杂化聚乙烯 **P4** 的聚集形态, 通过原子力显微镜来观察, 如图 6 所示.

从 AFM 图形可见, 聚合物 **P4** 的纳米粒子为球形, 粒径不均匀, 有约 200, 500 和 1000 nm 等大小不同的颗粒. 其中, 200 nm 左右的粒子, 可能为聚合物 **P4** 的单分子形态. 由于该聚合物的分子量在 100 kDa 以上, 每个大分子约有 100 个 POSS 单元, 而 POSS 基团的直径为 1~3 nm, 众多 POSS 基团堆积的尺寸在 100~300 nm, 与 AFM 所测得的粒子大小相符. 而 500 或 1000 nm 的颗粒则为多个聚合物分子链的聚集体. 可见, POSS 基团的引入, 可方便地构筑纳米尺度的功能化聚乙烯杂化材料.

3 结论

利用商品化原料, 一步法合成了含 POSS 侧基的两种链长不等的杂化二烯烃. 以钉卡宾络合物为催化剂, 短链二烯烃可能受空间位阻和邻位基团电子效应的影响, 未能进行 ADMET 聚合, 而长链二烯烃能顺利实现 ADMET 聚合. 通过简易方法, 将杂化二烯烃转变为离子型杂化二烯烃, 其 ADMET 聚合活性较高, 随着反应时间的延长, 聚合物分子量明显增大, 分子量分布变窄, 体现了逐步聚合反应的特征. 通过核磁共振图谱, 清楚地观测了聚合物结构和聚合反应变化过程. 易位聚合物的重要特征是主链为不饱和结构, 在氢化试剂作用下, 转变为主链饱和的离子型杂化聚乙烯, POSS 侧基连接在聚乙烯骨架的确定位置上, 显示了 ADMET 聚合方法对于合成精确取代聚乙烯的优势; 并且, 氢化后的离子

图6 离子型杂化聚乙烯 **P4** 的原子力显微图谱
Figure 6 AFM image of ionic hybrid polyethylene **P4**

型杂化聚乙烯中的 POSS 基团和聚乙烯骨架, 都表现出较强的结晶趋势. 形态考察表明, 这种离子型杂化聚乙烯可直接构筑纳米尺度的聚合物材料. 因此, 本研究为功能化聚乙烯的制备和性能改进, 提供了一种简便有效的方法.

4 实验部分

含 POSS 侧基的杂化二烯烃单体 **M1** 和 **M2**, 以及离子型杂化二烯烃单体 **M3** 的合成与表征数据, 见支持信息.

4.1 ADMET 聚合

以单体 **M3** 的聚合反应为例. 在 25 mL Schlenk 反应管中加入 231 mg (0.2 mmol) **M3**, 抽真空, 充高纯氮, 反复三次. 加入 0.3 mL 经干燥处理的溶剂甲苯, 使单体完全溶解. 另一支 Schlenk 反应管中同样抽真空充氮气循环三次, 加入第二代 Grubbs 催化剂 1.7 mg (2 μ mol) 和溶剂 0.2 mL. 两管经液氮冷冻, 抽真空充氮气, 循环三次, 解冻并自然升至室温. 将单体检放入 60 $^{\circ}$ C 油浴中加热 5 min, 在通氮气的条件下用注射器将催化剂溶液加入到单体中, 搅拌反应 24 h. 到预定时间后, 加入少量终止剂乙烯基乙醚, 再搅拌 1 h. 滴加到大量的甲醇中, 析出固体, 重复操作一次. 固体样品真空干燥至恒重, 得到聚合物 **P3a** 191 mg, 收率 83%.

在同样的聚合条件下, 聚合反应时间为 48, 96 和 144 h, 分别得到聚合物 **P3b**, **P3c** 和 **P3d**.

4.2 不饱和聚合物的氢化反应

在 50 mL Schlenk 反应管中加入 501 mg (0.38 mmol 单体单元)**P3d**, 用 10 mL 干燥的二甲苯溶解, 再加入

424 mg 的对甲苯磺酰肼及少量的 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚. 体系经液氮冷冻, 抽真空充氮气, 循环三次, 保持氮气氛围并升温至 120 $^{\circ}$ C, 反应 9 h. 所得产物用石油醚沉淀两次, 然后在甲醇中沉淀一次, 真空干燥, 得到饱和结构的离子型杂化聚乙烯产物 **P4** 461 mg, 产率 92%.

References

- [1] (a) Lindmarkhamberg, M.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **1987**, *20*, 2949; (b) Wagener, K. B.; Nel, J. G.; Konzelman, J.; Boncella, J. M. *Macromolecules* **1990**, *23*, 5155.
- [2] Wagener, K. B.; Valenti, D.; Hahn, S. F. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6688.
- [3] Li, Z. L.; Li, L.; Deng, X. X.; Zhang, L. J.; Dong, B. T.; Du, F. S.; Li, Z. C. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4590.
- [4] Schwendeman, J. E.; Wagener, K. B. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 1818.
- [5] (a) Walba, D. M.; Yang, H.; Shoemaker, R. K.; Keller, P.; Shao, R.; Coleman, D. A.; Jones, C. D.; Nakata, M.; Clark, N. A. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4576; (b) Choi, H. J.; Jeong, K. U.; Chien, L. C.; Lee, M. H. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7124.
- [6] Aitken, B. S.; Lee, M.; Hunley, M. T.; Gibson, H. W.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1699.
- [7] (a) Gorodetskaya, I. A.; Choi, T. L.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12672; (b) Gorodetskaya, I. A.; Gorodetsky, A. A.; Vinogradova, E. V.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **2009**, *42*, 2895.
- [8] Qin, Y.; Hillmyer, M. A. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6429.
- [9] (a) Ladmiral, V.; Melia, E.; Haddleton, D. M. *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 431; (b) Fokou, P. A.; Meier, M. A. R. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1620.
- [10] Patton, J. T.; Boncella, J. M.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **1992**, *25*, 3862.
- [11] Aitken, B. S.; Lee, M. J.; Hunley, M. T.; Gibson, H. W.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1699.
- [12] Yang, D.; Gao, D. Y.; Zeng, C.; Jiang, J. S.; Xie, M. R. *React. Funct. Polym.* **2011**, *71*, 1096.
- [13] (a) Waddon, A. J.; Coughlin, E. B. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4555; (b) Orietta, M.; Fina, A.; Ullah, A.; Waghmare, P. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6614.
- [14] (a) Sworen, J. C.; Smith, J. A.; Berg, J. M.; Wagener, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11238; (b) Sworen, J. C.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **2007**, *40*, 4414.

(Cheng, B.; Lu, Z.)