功能材料

一种星型聚合物引发剂的合成与表征

张晓静,孙家书,韩喜妞,王超君,方少明 (郑州轻工业学院 材料与化学工程学院 河南省表界面科学重点实验室,河南 郑州 450002)

摘要: 以笼形八聚 (二甲基硅烷基)倍半硅氧烷 (Q₈M₈^H)、烯丙醇、α-溴代异丁酰溴为原料, 通过硅氢加成反应和 酯化反应合成了八聚 (2溴-2-甲基异丁基硅氧基)倍半硅氧烷 (OBPS)星型引发剂, 并通过 FTIR、¹HNMR、 ³⁰SNMR和 GPC 对其结构进行了表征, 讨论了溶剂、温度和时间对产物结构和产率的影响。酯化反应的最佳反 应条件为: 以四氢呋喃 (THF)为溶剂, 0℃反应 3 h, 室温反应 20 h, 产率可达 85.0%。 关键词: 多面体低聚倍半硅氧烷; 硅氢加成反应; 酯化反应; 星型聚合物引发剂; 功能材料 中图分类号: TQ 264, 0 6 34.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2011)07-0629-05

Synthesis and Characterization of a Star-shaped Initiator

ZHANG X iao-jing SUN Jia-shu, HAN X i-niu, WANG Chao-jun, FANG Shao-m ing

(Henan Provincial Key Laboratory of Surface & Interface Science, College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002 Henan, China)

Abstract The star-shaped initiator of octak is (2-brom or 2-methylpropionoxypropyl dimethylsibxysilsesquioxane (OBPS) was synthesized *via* hydrosilylation and esterification with octak is (dimethylsiloxy) silsesquioxane ($Q_8M_8^H$), allyl alcohol and 2-brom or 2-methylpropionyl brom ide as base materials. The structure of OBPS was characterized by means of FT **R**, ¹HNMR, ²⁹SNMR and GPC. The influence of solvent temperature and reaction time on the product structure and yield was discussed. The optim al experiment conditions of esterification were solvent THF, reaction at 0 °C for 3 h and subsequent reaction at norm temperature for 20 h. The yield was 85.0%.

Key words polyhedral oligom eric silsesqu ix ane (POSS); hydrosilylation, esterification, star-shaped initiator, functionalmaterials

Foundation item: Supported by the N ational N atural Science Foundation of China (20804041)

多面体低聚倍半硅氧烷 (polyhedral oligon eric silsesquioxane, POSS)是一类特殊的倍半硅氧烷,分 子式为 (RSO_{1.5})_n,其分子结构通常由六面体笼形 的 Si-O-Si无机内核和顶角的 8个有机取代基组 成,其中取代基可以是一个或多个有机官能团,是一 种真正意义上的分子纳米杂化化合物。目前,以 POSS为平台合成新型纳米杂化材料已成为研究的 热点^[1-2],引入 POSS可提高材料的热稳定性,改善 机械性能和其他物理性能。

星型聚合物是多个线形支链通过化学键连接到

同一个中心核上, 各个支链的化学组成完全相同、相 对分子质量 (简称分子量, 下同)也无明显差别的一 类聚合物^[3]。与分子量相同的线型聚合物相比, 星 型聚合物有较低结晶度、扩散系数、熔融黏度, 分子 表面有较高官能度、较小的流体动力学体积等独特 性质^[4]。近年来, 原子转移自由基聚合 (ATRP)在 合成 星 型 聚 合 物 方 面 得 到 了 广 泛 应 用。 Matyjaszew ski等^[5]合成的第一例星型聚合物即以六 (溴甲基)苯为引发剂的苯乙烯聚合物, 为六臂对称 结构。Hadjichristidis等^[6]利用四 (溴甲基) 苯为引 发剂,合成了甲基丙烯酸甲酯(MMA)的四臂星型聚 合物。Kennedy等^[7]通过活性阳离子聚合、烯丙基 化反应、硼氢化作用以及与二溴异丁酰溴的酯化反 应得到大分子引发剂,再通过ATRP反应实现MMA 聚合,形成含聚异丁烯和聚甲基丙烯酸甲酯嵌段的 三臂星型共聚物。ATRP法合成星型聚合物的关键 是星型引发剂的合成,而以POSS为核的星型聚合 物 引 发 剂 的 报 道 并 不 多 见^[8-9]。本 文 用 (HM $\exp SOSO_{1.5}$) \ast (Q $_{\$}M_{\H)与烯丙醇反应制备了羟 丙基二甲基硅烷基笼形 POSS(OH PS), 然后与 α 溴 代异丁酰溴通过酯化反应制备了以 POSS 为核的八 官能度(2溴-2-甲基异丁基硅氧基)倍半硅氧烷 (OBPS) 星型聚合物引发剂, 并用 FTIR、NMR 和 GPC等进行了表征。其合成路线如下:



1 实验部分

1.1 试剂与仪器

 $Q_8M_8^{H}$, 实验室自制^[10]; Pt(dvs) (配制成体积分数 10% 的无水甲苯溶液); 烯丙醇 (AR, 阿拉丁); 三乙胺 (AR, 天津市化学试剂一厂); 四氢呋喃 (AR, 天津市化学试剂一厂); 甲醇 (AR, 天津市四友精细化学品有限公司); 二苯甲酮 (AR, 天津市大茂化学试剂厂); 三苯基磷 (AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司), 配制成无水甲苯溶液; α 溴代异丁酰溴 (质量分数 98%, 上海晶纯试剂有限公司)。

使用 Buker Tensor 27型傅里叶变换红外光谱 仪,在透射模式下进行样品测试,分辨率为 2 m⁻¹, 扫描次数为 32次。样品经 40 ℃真空干燥 24 h室 温下使用德国 Bruker公司 DPX-400型核磁共振波 谱仪测试, TMS 为内标,得到核磁共振(¹HNMR、 公司生产的 PL-GPC50 Integrated GPC System 凝胶 色谱仪 (GPC), 聚苯乙烯 (PS) 作标样, 四氢呋喃 (THF)为洗脱剂, 测试温度 40 ℃。

1.2 OBPS的制备

1.2.1 OHPS的合成

往 50 mL带有磁力搅拌和冷凝回流装置的三口 瓶中加入 2.0 g的 Q_sM_s^H, 抽真空、充氮 气反复 3 次, 然后向三口瓶中加入 10 mL无水甲苯, Q_sM_s^H 完 全溶解后, 加入 1.4 mL烯丙醇, 升温至 40 °C, 然后 缓慢滴加 0.5 mL Pt(dvs)的甲苯溶液。滴加完毕 后, 用红外光谱跟踪反应的进行, 直至 48 h后 Si—H 键完全消失, 接着加入 1 mL的三苯基磷 (PPh₃)溶 液, 溶液分为两层, 除去上层液体, 将下层液体旋蒸 浓缩, 于 40 °C真空干燥 24 h, 得白色固体 2.42 g 产 率 81.5%。

1.2.2 OBPS的合成

²⁹SNMR)谱线。Cholmer Laboratories Ld 英国 UK

mmol) OH PS, 8 mL THF和 0.85 mL(6.1 mmol) 三乙 胺,磁力搅拌,于 0 ℃加入 0.75 mL(6.1 mmol) α溴 代异丁酰溴,反应 3 h后,升至室温反应 20 h后,抽 滤。滤液用蒸馏水洗涤,无水硫酸钠干燥过夜,旋蒸 浓缩,于室温真空干燥 24 h得棕色蜡状固体 1.43 g产率 85.0%。

2 结果与讨论

- 2.1 结构表征
- 2.1.1 红外光谱分析

图 1分别为 Q₄M₈^H(a), 硅氢加成合成 OH PS反应 24 h(b)和 48 h(c)后, 以及由 OHPS 酯化生成 OBPS(d)的红外光谱图。



- 图 1 Q₈M₈^H (a)、OH PS 24 h(b)、OH PS 48 h(c)和 OBPS(d) 的红外光谱图
- Fig 1 FT $I\!\!R$ spectra of $Q_8 M_8^{\ H}$ (a), OHPS 24 h (b), OHPS 48 h(c) and OBPS(d)

从图 1的吸收峰位置及其对应的化学结构可以 看出, a曲线 2 145 m⁻¹处为 Q₈M₈^H 中 Si—H 键的 强伸缩振动峰, 从图 1b, c曲线可以看出, 硅氢加成 反应 24 h后该峰减弱, 而 48 h后该峰完全消失, 且 在 3 350 m⁻¹处宽大的吸收峰逐渐增强, 该峰为羟 基的特征吸收峰, 初步确定合成了 OHPS, 曲线 1 735 m⁻¹处出现了尖锐强峰, 为酯基的特征吸收 峰, 而 3 350 m⁻¹处宽大的羟基吸收峰完全消失, 此 外, a b, c和 d曲线均在1 097 m⁻¹处出现了尖锐强 峰, 该峰为笼形倍半硅氧烷 Si—O—Si骨架的特征 吸收峰, 与无规缩合生成的 SO₂ 的宽大的吸收峰明 显不同, 表明笼形结构在硅氢加成和酯化反应过程 中未被破坏。从以上分析初步确定合成了 OBPS, 2. 1. 2 ⁻¹HNMR与²⁹SNMR分析

图 2 是 OHPS 在 CDCl_b 的¹HNMR (a) 和 ²⁹SNMR (b)。从图 2的吸收峰位置及其对应的化 学结构可以看出, (a)在 δ0.58和 0.24处出现了两 组峰, δ0.58处为硅亚甲基上的氢原子, δ0.24处为 硅甲基基团上的氢原子; 在.δ1,59和,3.54处也出 现了两组峰, δ 1. 59处为亚甲基上的氢原子, δ 3. 54 处为 CH₂—OH 上的氢原子。 (b)在 δ为 13.9和 – 108. 3处出现了两个吸收峰, δ 13.9 处为 OSi (CH₃)₂ CH₂ 上的硅原子吸收峰, δ– 108.3 处为 SO₄ 上的硅原子吸收峰, ¹HNMR 和²⁹ SNMR 进一步证明 合成了 OH PS,



图 2 OHPS的¹HNMR(a)和²⁹SNMR(b)



图 3是 OBPS在 CDCb¹HNMR(a)和²⁹SNMR(b)。



Fig 3 The ¹HNMR (a) and ²⁹SNMR (b) spectra of OBPS

 国原子:在 δ1.59和 3.54处也出 从图 3的吸收峰位置及其对应的化学结构可以

第 28卷

看出, (a)在 δ为 4. 14 1. 94 1. 73, 0. 66 和 0. 18处 分别出现了 5组峰, δ4. 14处为 CH₂—O上的氢原 子的吸收峰, δ1. 94处为 C—(CH₃)₂上的氢原子的 吸收峰, δ1. 73处为亚甲基上的氢原子的吸收峰, δ 0. 66处为硅亚甲基上的氢原子的吸收峰, δ 0. 18处 为硅甲基基团上的氢原子的吸收峰, δ12. 0处为— OSi(CH₃)₂CH₂上的硅原子的吸收峰, δ 12. 0处为— OSi(CH₃)₂CH₂上的硅原子的吸收峰, δ = 109. 8处 为 SO₄上的硅原子的吸收峰, ¹HNMR和²⁹SNMR进 一步证明合成了 OBPS,

2.1.3 OBPS的 GPC 分析

在 OBPS合成中,有文献报道^[8]在 – 78 ℃下以 二氯甲烷为溶剂合成了该化合物,但从其 GPC 谱图 中仍然可以看出有高分子量物质存在,作者重复了 该实验,发现相同的现象,如图 4(a)所示。本文以 THF 为溶剂,在 0 ℃下,通过延长反应时间,也达到 了酯化的目的,但并未发现高分子量副产物,GPC 结果如图 4(b)所示。由图 4(b)可以看出,所得流 出曲线上出现两个单峰,其中左边分布很窄的单峰 为产物 OBPS的峰 (右边的峰为溶剂峰),其分子量 分布宽度 ($M_w M_n$)为 1.14 测定的 OBPS 数均分子 量 (M_n)为 2 287,比理论值 2 672 偏低,这主要是因 为所用的线型聚苯乙烯标样的流体力学半径不同于 星型聚合物,实测值一般都低于理论值。



a---以二氯甲烷为溶剂;b---以四氢呋喃为溶剂

- 2.2 合成条件的选择与优化
- 2.2.1 合成 OHPS催化剂的选择

本文首先以 $Q_8M_8^{H}$ 与烯丙醇通过硅氢加成反 应制备了八羟基 POSS(OHPS),在该步反应中,除了 发生以硅氢键和碳碳双键的加成反应外,还存在硅 氢键和羟基的脱氢副反应,可选择合适的催化剂种 类与浓度来避免副反应的发生,硅氢加成反应常用 的催化剂有:氯铂酸(H_2PtCl_b)、二氯(二环戊二烯) 铂[Pt(dcp)]、铂(0)-1,3-二乙烯-1,1,3,3-四甲基 二硅氧烷[Pt(dvs)]等。本文合成反应中,选择了高 效催化剂 [Pt(dvs)], 且浓度不低于 100 mm ol/ $L^{[11]}$,可有效避免 Si—O键的产生,实验中未观察到 气泡及凝胶化现象。升温将加速硅氢加成反应的进 行,但实验中发现,50 °C及以上温度反应时体系中 产生铂黑,因此,将反应温度设定为 40 °C。利用红 外光谱跟踪反应的进行,Si—H 键逐渐减弱,48 h后 完全消失,产率达 81.5%。

2.2.2 合成 OBPS温度和溶剂的选择

如前所述, 文献报道在 – 78 ℃以二氯甲烷为溶 剂合成了 OBPS, 本文作者在重复实验的过程中发 现, 以二氯甲烷为溶剂, 在后处理过程中仍残留有三 乙胺盐, 所得产物不能有效引发单体的 ATRP聚合, 因此, 选择四氢呋喃为溶剂, 可避免此现象的发生, 而且简化了后处理过程。另外, 在 – 78 ℃反应的产 物, 经核磁测试表明, 仍有部分未酯化的羟基, 反应 不完全, 因此, 本文选择在 0 ℃反应 3 h 室温反应 20 h 产率可达 85.0%。若温度过高, 体系中的三乙 胺对 POSS的笼形结构会产生破坏作用, 导致高分 子量副产物的出现。

3 结论

本文以笼形八聚 (二甲基硅烷基) 倍半硅氧烷 ($Q_8M_8^{H}$)、烯丙醇为原料, 通过控制反应温度和催化 剂浓度, 合成了羟丙基二甲基硅烷基笼形 POSS (OHPS), 然后, 以 THF为溶剂, 与 α -溴代异丁酰溴 反应合成了八聚 (2溴 -2-甲基异丁基硅氧基) 倍半 硅氧烷 (OBPS), GPC 的结果表明, OBPS 分子量分 布较窄, 分子量 M_n = 2 287, PDI= 1.14

参考文献:

[1] Fu B X, Yang I, Sakak ibara R H, et al Crystallization studies of isotactic polypropylene containing nanostructured polyhedral oligometric silesequioxane molecules under quiescent and shear conditions[J]. J Polym Sci, Part B Polym Phys, 2001, 39 (22): 2727 - 2739

图 4 OBPS的 GPC曲线

光电转换效率达到 7.05%, V a染料效率可达 N719 染料效率的 43%。

表 3 苊并吡嗪染料的光电性能数据

Table 3 The photoelectrical data of acenaphthopy mazine dyes

染料	$J_{\rm sc}$ /(mA /cm ²)	$V_{\rm oc}$ /mV	Fill factor(ff)	η <i>1</i> %
V a	5.86	727	0. 718	3.06
V b	5.06	659	0. 697	2. 33
V c	3. 38	642	0. 698	1. 52
N719	13. 09	820	0. 657	7.05
-				

注:测试条件:光照强度为 100 mW/m² (AM 1.5);采用 Solaronix-D型浆料,TO2膜厚度为 12 μm;电池的工作面积为 0.2 m²,染料配成 5×10⁻⁴ mol/L的溶液,溶剂为叔丁醇乙腈(体积比 为 1:1)的混合溶液;电解质是含有 0.6 mol/L 1,3二甲基-3咪唑碘 盐-(BM II),0.03 mol/L碘 I₂ 0.1 mol/L异硫氰酸胍 (GuSCN),0.5 mol/L 4叔丁基吡啶 (TBP),0.06 mol/L碘化锂(Lil)的乙腈溶液。

3 结论

(1)分别以 N 甲基苯胺、N-丁基苯胺与二苯胺 为电子给体设计合成了 3种不同的 D-π-A 体系的, 带一个羧基嵌合基团的新型苊并吡嗪类染料 V a V I和 V g希望以此新化合物为基础,再做一些修饰 可以得到较高的光电转化效率,达到实用的价值,可 以为 DSSC提供一类新型染料母体。

(2)此系列敏化染料的 E_{HOMO} 都远正于 I / I_{0}^{-} 的氧化还原电位 0.4 eV (vs NHE), 说明处于氧化态 的染料分子从氧化还原电对得到电子再生也是热力 学可行的; E_{LUMO} 都远负于 T D_{2} 的导带能级 – 0.5 eV (vs NHE), 说明染料的激发态电子注入到纳米 T D_{2} 的导带在热力学上是可行的。

(3)光电转换效率最高的染料 V a达 3.06%。

- [2] Xu H Y, Yang B H, Wang J F, et al. Preparation, T_g in provement and the mal stability enhancement mechanism of soluble poly (methy in ethacrylate) nanocomposites by incorporating octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxanes [J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2007, 45(22): 5308-5317.
- [3] Lu C H, W ang J H, Chang F C, et al. Star block copolymens through nitroxiderm ediated radical polymerization from polyhedral oligomeric sikesquioxane(POSS) core[J]. Macromol Chem Phys 2010, 211 (12): 1339 – 1347.
- [4] Klok H A, Becker S, Schuch F, et al Fluorescent star-shaped polystyrenes "Core-First" synthesis from perylene-based ATRP initiators and dynamic mechanical solid-state properties [J]. Macromol Chem Phys, 2002, 203(8): 1106-1113.
- [5] Wang J S, Greszta D, M atyjaszewski K. Atom transfer radical polymerization(ATRP): a new approach towards well defined(Co) polymers[J]. Polym M ater Sci Eng 1995, 73(5): 416–417.
- [6] Moschogianni P, Pispas S H ad jich ristid is N J Multifunctional ATRP initiators synthesis of four am starhomopolymers of methyl methacrylate and graft copolymers of polystyrene and poly(t-butyl

参考文献:

- M ichael G ñ tzel Conversion of sun light to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells [J]. J Photochem Photobiol A: Chem, 2004, 164: 3-14
- [2] 田海宁. 芳胺类光敏染料用于染料敏化太阳能电池的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2009 17-25.
- [3] Suyoung Hwang Jung Ho Lee, Chanmoo Park et al. A highly efficient organic sensitizer for dye-sensitized solar cells[J]. Chem Commun, 2007: 4887–4889.
- [4] Kong Zhixia Zhou Huizhi Cui Jingnan *et al* A new class of organic dyes based on acenaph thopyrazine for dye sensitized solar cells[J]. J Photochem Photobio A: Chem, 2010, 213 152-157.
- [5] Singh C B, K avala V, Samal A K, et al Aqueous Mediated Nalky lation of an ines[J]. Eur J Org Chem, 2007. 1369–1377.
- [6] 肖 义. 新荧光发色体系 含腈萘杂环: 分子设计、合成、应用[D]. 大连: 大连理工大学, 2002 24.
- [7] Huang T H, Lin J T. Tunable dipolar acenaphthopyrazine derivatives containing diphenylamine [J]. Chem M ater, 2004, 16 5387–5393
- [8] Barclay V J Bonner R F, H amilton I P. Near IR electrogenerated chem ilum inescence, electrochem is try and spectroscopic properties of a heptamethine cyanine dye in MeCN [J]. Anal Chem, 1997, 69 4126-4133.
- [9] Gagné R R, Koval C A, Lisensky G C. Ferrocene as an internal standard for electrochem ical measurements[J]. Inorg Chem, 1980, 19 2854–2855.
- [10] Hagberg D P, Hag feldt A, Sun I, et al A novel organic chromophore for dye sensitized nanostructured solar cells [J]. Chem Commun, 2006 2245 – 2247.
- [11] Nazeendd in M d K, Kay A, GiëtzelM, et al Conversion of light to electricity by cis-X-bis (2, 2'-bipyridyF4, 4'-dicarboxylate) nuth enium (II) charge transfer sensitizers (X = C1 Br J CN, and SCN) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes [J]. J Am Chem Soc 1993, 115 6382 - 6390
- [12] Hagfeldt A, G ä tzel M. Light induced redox reactions in nanocrystalline systems [J]. Chem Rey 1995, 95: 49–68

(5): 650- 655.

- [7] Kennedy J.P., Keszler B. Fenyvesi G. J. Novel starb bck polymens three poly isobuty lene-b-poly (methyl methacrylate) arms radiating from an arumatic core[J]. J.Polym SciPart A: Polym Chem, 2000 38(4): 706-714.
- [8] Costa R O R, Vasconce bsW L. Organic/inorganic nanocomposite star polymens via atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate using octafunctional silsesquioxane cores [J]. Macromolecules 2001, 34 (16): 5398 – 5407.
- [9] 刘 磊, 王文平, 揭晓晓, 等. 星型 FOSS/PMMA 复合材料的 ATRP合成及其热性能研究 [J]. 高分子学报, 2010, 1(1): 10-14
- [10] 张晓静,韩喜妞,方少明,等.笼形八聚(二甲基硅烷基)倍半
 硅氧烷的合成与表征[J].精细化工,2010,27(3):209-212
- [11] Zhang C, Laine R M. Hydrosily lation of allyl alcohol with [HSM e₂OSD_{1.5}]^s; octa (3-hydroxyp ropyldim ethyl bibxy) octasilsesquioxane and its octam ethacry late derivative as potential precursors to hybrid nanocomposites[J]. J Am Chem Soc, 2000 122 (29): 6979-6988

⁽上接第 632页)