

亲电缩聚反应合成芳香环状低聚醚酮砜及其开环聚合*

郭庆中^{1**} 肖 颖¹ 喻湘华¹ 程志毓¹ 陈天禄²

(¹武汉工程大学材料科学与工程学院 武汉 430073) (²中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 “假高稀”条件下,以邻苯二酰氯为酰基化试剂, Lewis 碱 NMP 存在下,通过亲电缩聚反应高产率地合成了2种芳香环状聚醚酮砜低聚物,利用 MALDI-TOF-MS, NMR, GPC, FTIR, DSC 等手段对环状结构进行了精确的表征. 在负离子引发剂联苯双酚钾存在下,环状低聚物 **3a** 进行熔融开环聚合,得到了高分子量的线型聚合物, T_g 为 221.8℃. 利用流变仪监测了环状低聚物 **3a** 开环聚合过程中的流变行为,结果表明,开环聚合初期的引发阶段,熔融体的黏度低于 10 Pa·s,随着时间的延长,黏度快速增长,而且低黏度的引发阶段随着引发剂浓度的增加而变短.

关键词 亲电反应, 芳香环状低聚物, 开环聚合, 流变行为

线型芳香聚醚酮(砜)是一类已商品化的高性能树脂,具有优异的化学稳定性和机械加工性能,用途极其广泛^[1]. 由于这类聚合物具有高的熔融温度,而且熔体黏度大,极大限制了其在微加工成型、先进复合材料、耐高温黏胶剂等领域的应用;而先合成低熔融黏度的芳香环状低聚物,再经由开环聚合制备聚芳醚酮(砜)类树脂,不仅满足该类树脂的高性能,而且完全可以克服这一缺陷^[2]. 因此,自芳香环状聚碳酸酯成功开发之后,发展芳香聚醚酮(砜)的环状预聚体受到科研工作者的广泛关注^[3~9].

线型聚芳醚酮(砜)的合成通常采用2种聚合路线,高温溶液亲核取代路线和低温亲电取代路线. 理论上,凡是能合成高聚物的反应均可用于合成对应的环状低聚物. 在合成芳香环状聚醚酮低聚物的文献报道中,多采用高温溶液亲核反应^[3~11],该路线以双氟单体和双酚单体为起始反应物,以碱金属碳酸盐为催化剂,“假高稀”条件下制备环状低聚物. 例如, Hay 等^[9~11]以结构利于成环的含邻苯二羰基结构的双氟单体出发,合成了一系列新型结构的大环低聚物. 作为常用于合成线型聚芳醚酮的另一路线,亲电反应用于合成环状低聚物的报道较少^[12,13],但亲电反应这条路线具有低成本、反应条件温和等优点. 在此,我们通过对亲电反应这条路线进行改进,在 Lewis 碱存在下,以廉价的原料出发,高产率地合成了芳香环状低聚醚酮砜,并利用流变仪对开环聚合过

程中的流变行为进行了观察.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

4,4'-苯氧基二苯砜、4,4'-(3,3'-甲基)苯氧基二苯砜由二氯二苯砜与苯酚或间甲苯酚反应,按文献中所述的方法合成^[14]. 1,2-二氯乙烷使用前用 0.4 nm 分子筛干燥. 邻苯二酰氯, *N*-甲基吡咯烷酮(NMP),为分析纯,使用前减压蒸馏. 其它试剂均为分析纯,市售直接使用.

MALDI-TOF 质谱实验分别在 LDI-1700 质谱仪和 BIFLEX 质谱仪上完成,激光波长为 337 nm,基质为 1,8,9-蒽三酚;基质、样品的质量比约为 20:1,以正离子线型方式收集记录谱图. ¹H-NMR 用 Varian Unity-400 核磁共振谱仪测定,氢的观测频率为 400 MHz. GPC 测试在 PL-GPC 220 型高温凝胶色谱仪(Polymer Laboratories Ltd)上 150℃测定,3 根 PLgel 10 μm MIXED-B LS 型(300 × 7.5 mm)色谱柱串联,流动相为三氯苯,流速为 1.0 mL/min,聚苯乙烯为标样. 红外分析在 BIO-RAD FTS-7 谱仪上测定,样品为 KBr 压片. 流变行为测定的实验在 Physics MCR-300 型流变仪上完成. 热分析测试在 Perkin-Elmer 7 热分析仪上完成,氮气保护,升温速度为 10 K/min.

1.2 芳香环状聚醚酮砜低聚物的合成

将 4.0 g 无水三氯化铝和 200 mL 1,2-二氯乙烷置于带有球形冷凝管的 500 mL 三口瓶中,冷凝

* 2009-05-14 收稿,2009-07-22 修稿;国家自然科学基金(基金号 20904045)、湖北省教育厅优秀中青年项目(项目号 Q20081506)和武汉市科学技术局青年晨光计划项目(项目号 200750731257)资助; ** 通讯联系人, E-mail: ggg602@sina.com

管顶端依次连接氯化钙干燥管和气体吸收装置. 搅拌下将 0.5 mL *N*-甲基吡咯烷酮滴加到三口瓶中, 将 1.0151 g (5.0 mmol) 邻苯二酰氯和 2.0119 g (5.0 mmol) 4,4'-苯氧基二苯砜溶于 50 mL 1,2-二氯乙烷中, 室温和剧烈搅拌下将溶液在 8 h 内缓慢匀速滴加到三口瓶中, 滴加完毕, 继续反应 2 h, 加 50 mL 0.1 mol/L 的稀盐酸终止反应. 分液得有机相后, 再用 100 mL 蒸馏水洗 3 次, 以除去催化剂. 浓缩至 10 mL, 滴加到甲醇中沉淀, 得环状低聚物 **3a**, 干燥, 产率为 90% (2.40 g).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6, \delta$): 7.85 ~ 8.05 (m, 3H), 7.65 ~ 7.75 (m, 1H), 7.35 ~ 7.45 (m, 2H), 7.05 ~ 7.20 (m, 4H); IR (KBr): 1772 ($\text{C}=\text{O}$), 1591 ($\text{C}=\text{C}$) cm^{-1} .

环状低聚物 **3b**, 产率为 85%, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3, δ): 7.60 ~ 8.05 (m, 4H), 7.35 ~ 7.45 (m, 2H), 7.00 ~ 7.10 (m, 2H), 6.80 ~ 6.92 (m, 1H), 6.60 ~ 6.70 (m, 1H), 2.25 ~ 2.35 (m, 3H); IR (KBr): 1773 ($\text{C}=\text{O}$), 1590 ($\text{C}=\text{C}$) cm^{-1} .

1.3 环状低聚物 **3a** 的开环聚合

称取 0.5 g 环状低聚物 **3a** 和 1.0 mol% 的联苯双酚钾溶解于 15 mL 的二氯甲烷中. 将二氯甲烷蒸干后把样品放入真空烘箱中干燥 12 h (100℃). 把干燥的样品转移到带有氮气入口和出口的试管中, 氮气保护下加热, 在 340℃ 反应 40 min, 得到高分子量的线型聚芳醚酮砜.

环状低聚物 **3a** 的开环聚合产物, $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6, \delta$): 7.65 ~ 8.05 (m, 4H), 7.35 ~ 7.50 (m, 2H), 7.05 ~ 7.20 (m, 4H); IR (KBr): 1773 ($\text{C}=\text{O}$), 1591 ($\text{C}=\text{C}$) cm^{-1} , 1310, 1168 ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$) cm^{-1} .

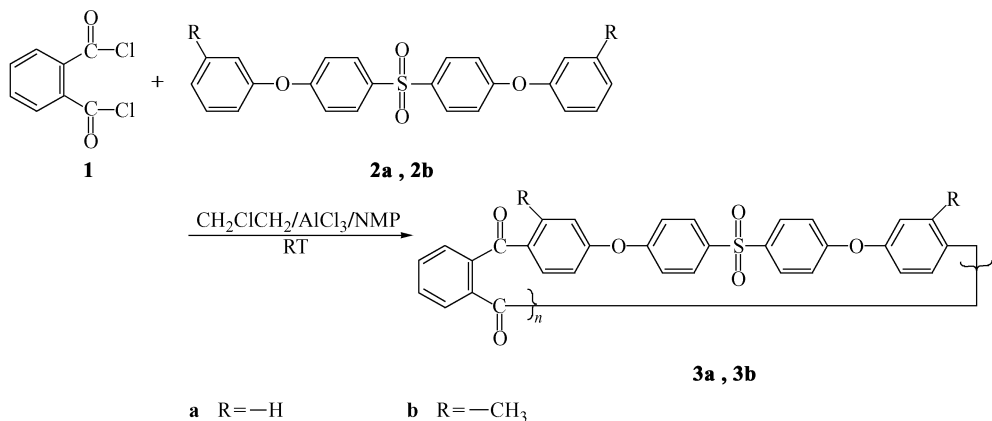
1.4 环状低聚物 **3a** 开环聚合过程中流变行为的测定

充分混合环状低聚物 **3a** 和引发剂, 室温下将得到的粉末压成厚度为 0.3 mm, 直径为 25 mm 的圆片. 流变的测定是在型号为 Physica MCR300 的流变仪上进行, 使用标准直径为 25 mm 的平板, 平板间距设为 0.2 mm, 在氮气氛、剪切速率为 0.05 rad/s 和开环聚合温度 340℃ 下, 记录开环聚合中的黏度随时间的变化曲线.

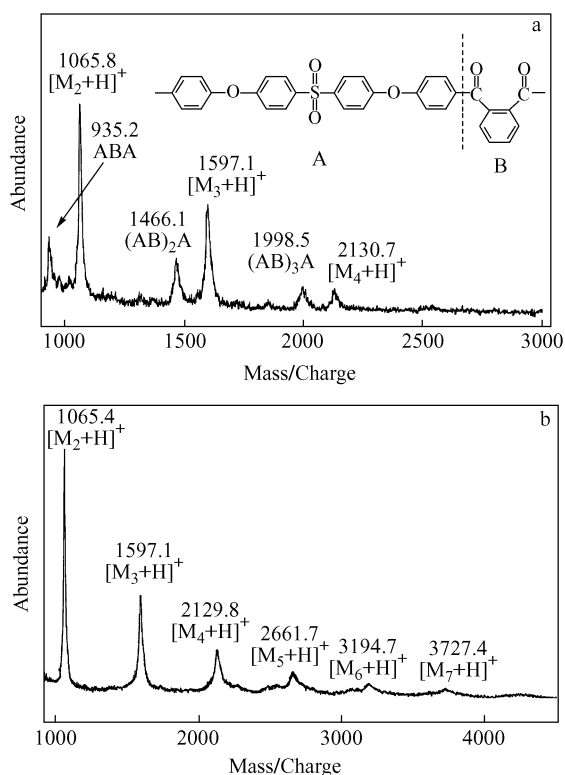
2 结果与讨论

2.1 芳香环状聚醚酮砜齐聚物的合成与表征

首先, 按照经典的亲电反应, 以无水三氯化铝为催化剂, $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ 为溶剂, 邻苯二酰氯和 4,4'-苯氧基二苯砜为单体, 在“假高稀”条件下, 对该反应用于合成芳香环状低聚物进行探索(示意图 1). “假高稀”条件是通过缓慢滴加单体到含过量催化剂的大量溶剂中实现的. 反应结束后, 用稀盐酸终止反应, 发现有部分产物不溶于溶剂 1,2-二氯乙烷, 可溶部分产物占生成物总质量的 66%. 对可溶部分产物用基质辅助激光解吸离子化飞行时间质谱(MALDI-TOF-MS)进行分析(图 1a), 结果表明产物主要成分为环状低聚物, 同时伴有 $(\text{AB})_n\text{A}$ 型线型低聚物存在. 在开环聚合中, 线型低聚物起链转移剂作用, 不利于提高开环聚合产物的分子量; 而且环状低聚物和线型低聚物分离困难. 从谱图可以看出, 产物中线型低聚物的含量相对较高, 这限制了产物在开环聚合工艺上的应用. 在滴加单体过程中, 伴随有沉淀生成. 沉淀是由于生成的线型低聚物不溶于溶剂造成的. 由于线型产物的过早沉淀, 限制了反应端基的活动能力, 进而阻止分子内的碰撞成环, 影响了环状产物的产率; 而且, 由于处于反应态的端基的摩尔比发生了变化, 使得产物中的线型低聚物的含量相对较高. 近年来, 在以 AlCl_3 为催化剂的亲电路线合成线型聚芳醚酮的研究中, 人们发现 Lewis 碱的加入可以有效避免反应产生早期沉淀. 通常认为, 加入 Lewis 碱改变了该反应的机理, 它可以使线型物保持在溶液中或处于一种反应凝胶态, 同时, Lewis 碱的存在可以有效的避免溶剂和富电单体发生烷基化、支化、交联等副反应的发生^[15]. 当在反应之前滴加 Lewis 碱 NMP 到含催化剂的溶剂中, 重复上面的实验, 用盐酸终止反应, 没有发现不溶物, 产物的产率为 90%. 产物的质谱分析(图 1b)表明产物为一系列聚合度不同的环状低聚物组成, 在质谱检测限内, 没有发现线型物信号. 对比不同条件下制备的产物的激光质谱谱图, 当反应体系中不存在 Lewis 碱, 质谱谱图中只能观察到聚合度不超过 4 的环状低聚物和不大于 3 的线型低聚物, 这说明聚合度大于 4 的线型低聚物发生沉淀, 阻止了分子内碰撞成环反应的发生; 而加入 Lewis 碱后, 谱图中可以观察到环状七聚体, 证实了 Lewis 碱有助于线型低聚物保持在溶



Scheme 1 Synthesis of macrocyclic aryether ketone sulfone oligomers

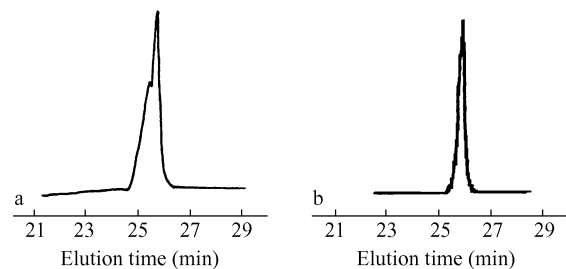
Fig. 1 MALDI-TOF-MS spectra of the product **3a** obtained under different reaction conditions

a) Without NMP; b) In the presence of NMP

液中或处于一种反应凝胶态,而且 Lewis 碱的加入可以有效的提高环化物的产率。

环状低聚物 **3a** 的 GPC 分析表明(图 2),反应产物为低分子量的混合物,产物的 $M_w = 1000$, $M_n = 700$. 对环状低聚物 **3a** 通过柱色谱分离,流动相为二氯甲烷,得到纯净的二聚体. 激光质谱分析表明二聚体的分子离子峰的谱峰 m/z 位于 1065.5,与理论计算值相符. 图 3 为环状低聚物 **3a** 与 **3a** 的二聚体的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图,峰的归属如谱

图所示. 环状低聚物 **3a** 为一系列聚合度不同的环状同系物组成,故相对于环状二聚体的 $^1\text{H-NMR}$ 谱,环状低聚物 **3a** 的谱图更为复杂. 在环状低聚物 **3a** 的氢谱中,没有发现端基的信号峰,结合产物的 GPC 分析,支持得到的产物为环状低聚物. 同时,依据氢谱对结构的分析,可以得出亲电反应发生在富电单体醚键的对位位置的结论。

Fig. 2 GPC traces of cyclic oligomer **3a** (a) and cyclic dimer **3a** (b)

在 NMP 存在下,以 **1** 和 **2b** 为反应单体,制备得到产物 **3b** 的产率为 85%. 产物的 GPC 分析结果表明,产物为低分子量的混合物, $M_w = 2300$, $M_n = 1200$. 在产物 **3b** 的氢谱中,没有发现端基的信号峰,结合产物的 GPC 分析,支持得到的产物为环状低聚物. 产物的环状结构的本质最直接证据来自激光质谱谱图. 图 4 为产物 **3b** 的激光质谱图,基质为 1,8,9-蒽三酚,没有添加正离子剂,谱图清晰,信噪比高. 从图中可直接观测到聚合度 $n = 2 \sim 6$ 的环状低聚物的存在,没有发现线型低聚物的信号. 谱图由 5 组峰组成,每组峰包括 3 个谱峰,例如二聚体的谱峰 m/z 位于 1121.2, 1143.3, 1104.6, 分别对应为环状二聚体与质子和钠离子的加合峰,以及环状低聚物与质子的加合峰,在电场的作用下,失去氢氧自由基而形成了苯并异呋喃结构^[11].

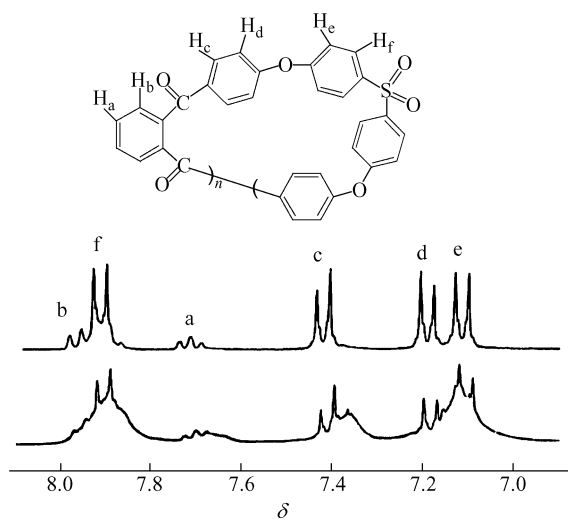


Fig. 3 ^1H -NMR spectra of the dimer **3a** (top) and the mixture of oligomers **3a** (bottom)

Solvent: DMSO-d_6

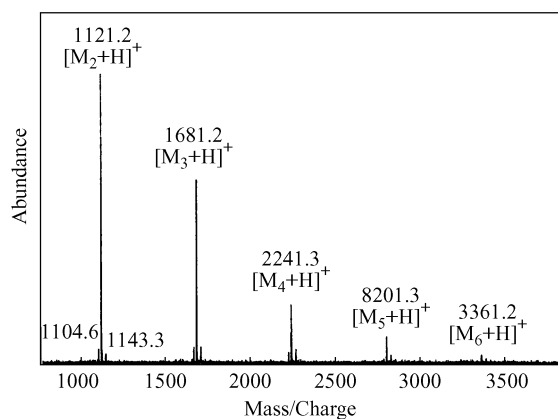


Fig. 4 Positive ion MALDI-TOF-MS spectrum of cyclic oligomers **3b**

The data were acquired in the reflection mode using 1, 8, 9-anthracenetriol as matrix.

由上述讨论可知,利用 Lewis 碱存在下的亲电反应,高产率的合成了芳香环状低聚物. 与高温溶液亲核反应路线相比较,在产率相当的前提下,亲电反应这条路线的优势十分明显. 首先,反应是在温和的条件下即室温下进行;其次,原料来源广泛,溶剂为氯代烷烃,以廉价的二氯单体代替昂贵的二氟单体,显著降低了原料的成本.

环状产物 **3a**, **3b** 的 DSC 曲线都存在玻璃化转变峰,其 T_g 分别为 175°C 和 186°C ,在 450°C 内未发现熔融峰,表明 2 种低聚物为无定形材料. 环状低聚物 **3a** 在 320°C 开始软化,在 330°C 可以形成均一的熔融体. 环状低聚物 **3a** 的热失重分析表

明环状低聚物具有良好的热稳定性,5% 的热失重温度为 441°C ,这为熔融开环聚合反应提供了聚合窗口. 环状低聚物 **3b** 在熔融前,颜色变黑,表明 **3b** 发生了热分解,故无法研究其熔融开环聚合.

2.2 芳香环状聚醚酮酮齐聚物的开环聚合

在环状低聚物 **3a** 的结构中,由于芳香醚键能够被对位吸电子基团激活,在亲核引发剂的进攻下,可通过醚交换反应进行负离子开环聚合. 在负离子引发剂联苯双酚钾 ($1.0 \text{ mol}\%$) 存在下, 340°C 进行熔融开环聚合,得到的聚合产物为浅褐色. 产物不溶于 CHCl_3 、THF 等弱极性溶剂. 约 65% 的开环聚合产物可溶于 DMF 中,可溶部分在 DMF 中的比浓黏度为 0.36 dL/g , (0.5% 的 DMF 溶液, $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$),而在该条件下的环状低聚物的比浓黏度为 0.05 dL/g ,表明开环聚合产物为高分子量的聚合物. DSC 分析结果表明(图 5),和环状低聚物一样,开环聚合产物为无定形材料,其 T_g 为 221.8°C . 开环聚合产物具有优异的热稳定性,5% 热失重温度为 510°C (图 6).

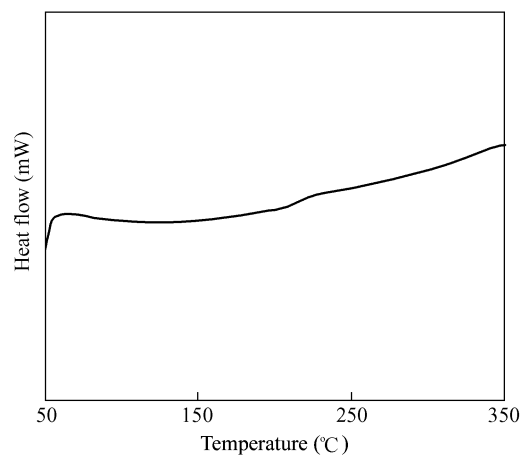


Fig. 5 DSC curve of polymer prepared by ROP of cyclic oligomers **3a**

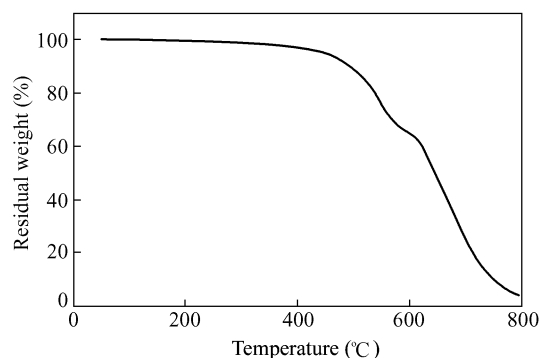


Fig. 6 TGA curve of polymer prepared by ROP of cyclic oligomers **3a**

树脂的流变行为是任何加工成型或加工设备的研制所要考虑的重要参数,因此,研究环状低聚物开环聚合中的流变行为是十分必要的. 由于环状低聚物具有很低的黏度,为了避免测试过程中,流变仪的平板打滑,故选择低的剪切速率,而且测定得到的数据具有很好的重现性. 图 7 给出了剪切速率为 0.05 rad/s , 340°C 下,环状低聚物 **3a** 及 **3a** 在引发剂存在下开环聚合的流变行为曲线. 环状低聚物 **3a** 的熔融黏度为 $2.0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$,而且,在测试时间内,黏度保持不变,表明在无引发剂的条件下,环状低聚物 **3a** 具有很高的热稳定性,不能进行熔融开环聚合. 当存在引发剂联苯双酚钾时,环状低聚物 **3a** 进行熔融开环聚合,从该过程中流变行为曲线可以看出,开环聚合中的黏度变化分为两个阶段:第一阶段,黏度增长缓慢,黏度小于 $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$,在此称之为引发阶段. 第二阶段,黏度快速增长. 引发阶段的黏度变化曲线见图 7 中的插图. 从插图可以看出,引发阶段随着引发剂浓度的增大而变短. 当引发剂的摩尔浓度为 0.5% 时,引发阶段为 21 min ,而浓度为 1% 时,引发阶段为 12 min . 引发阶段熔融体具有低的黏度且黏度增长缓慢,这主要是两方面的原因造成的: (1) 熔融体中低黏度的环状低聚物仍存在较高的含量,低聚物在线型分子链间起润滑剂作用,可以降低熔融体的黏度. (2) 开环聚合初期,生成的线型聚合物的分子量低于分子链发生缠结的临界分子量 M_w^* ,线型聚合物间未发生缠结,而表现为低黏度. 随着开环聚合的进行,线型物的分子量进一步增长,当分子量超过 M_w^* ,分子链间发生缠结,黏度呈快速增长. 当引发剂浓度为 1% 时,流变行为测试 35 min 得到的产物不能溶解在常见的溶剂里,这可能是由于流变测试过程中,产物在微量空气存在下发生交联造成的,产物的 T_g 为 224°C ,稍高于试管熔融聚合得到的产物的 T_g . 开环聚合初期熔融体具有低的黏度,且该反应把低分子量的环状低聚物转化成高分子量聚合物而不

形成任何副产物,这些特点使得开环聚合原位制备纤维增强的复合材料时,基体树脂与增强的无机纤维可以充分浸渍,且在成型过程中使气泡的形成降低至最小程度,这在复合材料的制备中具有重要意义,而且开环聚合中的流变行为的确定,有望为加工成型设计提供理论指导.

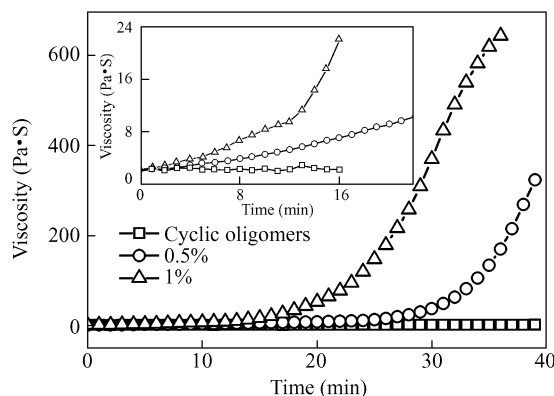


Fig. 7 Viscosity profile for cyclic oligomers **3a** and the melt ROP of **3a** in the presence of potassium 4,4'-biphenoxide ($0.5 \text{ mol\%}$ or $1 \text{ mol\%}$) as initiator at 340°C

3 结论

利用 Lewis 碱存在下的亲电缩聚反应,以廉价的原料出发,在室温下,合成了 2 种的环状聚醚酮砜低聚物,证实了反应体系中 Lewis 碱的存在有利于选择性地合成环状产物. 利用 MALDI-TOF-MS, NMR, GPC, FTIR, DSC 等手段对环状结构进行了精确的表征. 合成的环状低聚物 **3a**,在负离子引发剂存在下,成功进行了熔融开环聚合,得到了线型高分子量的高性能聚芳醚酮砜树脂, T_g 为 221.8°C . 环状低聚物 **3a** 在开环聚合中的流变行为的监测结果表明,聚合过程中,黏度变化分为两个阶段:第一阶段,黏度小于 $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 且增长缓慢;第二阶段,黏度快速增长,而且低黏度的引发阶段随着引发剂浓度的增大而变短.

REFERENCES

- Staniland P A. In: Allen S G, Bevington J C, eds. Comprehensive Polymer Science. Oxford: Pergamon Press, 1989. 483 ~ 497
- Brunelle D J. Ring-Opening Polymerization: Mechanisms, Catalysis, Structure, Utility. New York: Hanser, 1993. 309 ~ 336
- Brunelle D J, Boden E P, Shannon T G. J Am Chem Soc, 1990, 112(6): 2399 ~ 2402
- Jiang H Y, Chen T L, Bo S Q, Xu J P. Macromolecules, 1997, 30: 7345 ~ 7346
- Zolotukhin M G, Colquhoun H M, Sestiaa L G, Williams D J. Polymer, 2004, 45: 783 ~ 790
- Teaslay M F, Gibson H W. Macromolecules, 1996, 29(7): 5502 ~ 5504

- 7 Xie D H, Ji Q, Gison H W. *Macromolecules*, 1997, 30: 4814 ~ 4827
- 8 Colquhoun H M, Dudman C C, Thomas M, O' Mahoney C A, Williams D J. *J Chem Soc Chem Commun*, 1990, 336 ~ 337
- 9 Ding Y, Hay A S. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1998, 36: 519 ~ 526
- 10 Chan K P, Wang Y, Hay A S. *Macromolecules*, 1995, 28: 653 ~ 655
- 11 Wang Y F, Chan K P, Hay A S. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1996, 34: 375 ~ 385
- 12 Chen M, Guzei I, Rheingold A L, Gibson H W. *Macromolecules*, 1997, 30: 2516 ~ 2518
- 13 Guo Q Z, Bo S Q, Chen T L. *Chem Lett*, 2004, 33(4): 414 ~ 415
- 14 Hale W F, Farnham A G, Johnson R N, Clendinning R A. *J Polym Sci, Part A-1*, 1967, 5: 2399 ~ 2402
- 15 Sakaguchi Y, Kimura K, Omori M, Yamashita Y. *Polym J*, 2002, 34: 219 ~ 224

SYNTHESIS OF MACROCYCLIC ARYL ETHER KETONE SULFONE OLIGOMERS VIA ELECTROPHILIC REACTION AND THEIR THEIR RING-OPENING POLYMERIZATION

GUO Qingzhong¹, XIAO Ying¹, YU Xianghua¹, CHENG Zhiyu¹, CHEN Tianlu²

(¹ School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073)

(² Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract Under pseudo-high dilution conditions, two kinds of macrocyclic aryl ether ketone sulfone oligomers have been synthesized in high yield from phthaloyl dichloride and electron-rich aromatic hydrocarbons in the presence of Lewis base *via* electrophilic reaction. The presence of Lewis base NMP in this reaction is demonstrated to be advantageous for forming macrocyclic oligomers. Detailed structural characterization of the oligomers confirmed the cyclic nature by a combination of MALDI-TOF-MS, GPC, IR and ¹H-NMR analyses. The cyclic ether ketone sulfone oligomers **3a** readily undergo anionic ring-opening polymerization in the melt by using potassium 4,4'-biphenoxide as the initiator, producing linear, high molecular weight poly(ether ketone sulfone) with *T_g* of 221.8°C and excellent thermal stability. Moreover, the isothermal chemorheology of the ring-opening polymerization of cyclic oligomers **3a** was also investigated. The results show that the shear viscosity of the molten reactive mixture increases slowly and is lower than 10 Pa·s at a constant shear rate of 0.05 rad/s in the initial stage of ring-opening polymerization, and the length of the initial stage shortens as the content of initiator increases.

Keywords Electrophilic reaction, Macrocyclic aryl oligomers, Ring-opening polymerization, Rheological behavior