

^{13}C -NMR 方法研究酚酞聚芳醚酮共聚物的序列结构*

郭庆中 王红华 景凤英 陈天禄**

(中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

摘 要 通过亲核共缩聚合成了一系列酚酞聚芳醚酮共聚物和嵌段共聚物,并利用 ^{13}C -NMR方法研究了共聚物的链结构,通过观察酚酞单元中三个位置的季碳原子的化学位移及其相应强度的变化,计算共聚物中不同链段的共聚物的组成、平均序列长度和无规度.结果表明,除嵌段共聚物外,其它共聚物的无规度均接近1,表明共聚物为无规共聚物,而且对三个位置的季碳原子分析均得出了相同的结果.

关键词 酚酞聚芳醚酮, ^{13}C -NMR, 共聚物

在共聚反应研究中,其产物的序列结构影响着共聚物的物理、化学性能,因而,研究和了解共聚物序列结构对高聚物的改性及分子结构设计显得十分必要.而NMR方法已被证明是研究共聚物序列结构的强有力工具^[1-4].在现有报道中,研究多集中在对聚酯^[5,6]和聚芳醚酮^[3,7,8]类聚合物结构的测定上,而对聚芳醚酮共聚物的研究较少,究其主要原因是聚芳醚酮类高聚物的结晶性导致难溶于普通溶剂中,为NMR的测定增加难度.

由酚酞出发制备主链含酞侧基的聚芳醚酮(PEK-C)是一类无定型的聚芳醚酮材料^[9],可溶于氯仿等普通溶剂中为NMR方法研究其序列结构对性能的影响提供了可能.本文用 ^{13}C -NMR方法对酚酞-二氯二苯酮-二氯二苯砜三元共聚物分子链中酚酞基团上受羰基、砜基远程作用影响较大的三个位置的季碳原子的化学位移进行了分析,进而用来研究这种三元共聚物的组成、序列结构与链段分布.

1 实验部分

1.1 试剂

4,4'-二氯二苯酮(DCDPK)和4,4'-二氯二苯砜(DCDPS)购于Aldrich化学试剂公司并直接使用;酚酞为北京化工厂生产,分析纯;环丁砜,化学纯,使用前减压蒸馏.

1.2 酚酞聚芳醚酮共聚物的合成

本文用两种方法分别合成酚酞聚芳醚酮共聚物及嵌段共聚物.

1.2.1 共聚物的合成 以DCDPS/DCDPK = 80/20为例.将0.02 mol 酚酞(6.3666 g),0.016 mol 4,4-二氯二苯砜(4.5947 g),0.004 mol 4,4-二氯二苯酮(1.0044 g),0.0216 mol 无水 K_2CO_3 (2.9851 g)和16 mL 环丁砜,16 mL 二甲苯置于带有分水器,温度计,通氮气管和机械搅拌器的三口瓶中,升温至160℃恒温共沸带水,大约2 h后将二甲苯全部蒸出,继续升温至200~210℃反应10 h后,得到粘稠状的反应物,停止反应降温后用DMF稀释至大约10%的溶液,在剧烈搅拌下将其沉淀在乙醇中,过滤再用蒸馏水反复煮洗产物以除去残留的无机盐,干燥后得到絮状产物,产率大于95%.

改变二氯二苯砜与二氯二苯酮的摩尔比,在相同的反应条件下可得到一系列不同组成的三元共聚物.

1.2.2 嵌段共聚物的合成 以DCDPK/DCDPS = 50/50为例.安装二套带有分水器,温度计,通氮气管和机械搅拌器的三口瓶(瓶A及瓶B).将0.0125 mol 酚酞(3.9791 g),0.01 mol 4,4-二氯二苯砜(2.8717 g),0.014 mol 无水 K_2CO_3 (1.960 g)和10 mL 环丁砜,16 mL 二甲苯置于A瓶中.另将0.0075 mol 酚酞(2.3875 g),0.01 mol 4,4-二氯二苯酮(2.5111 g),0.01 mol 无水 K_2CO_3 (1.400 g)和10 mL 环丁砜,10 mL 二甲苯置于B瓶中.

将A、B二支三口瓶分别升温至160℃,恒温共沸带水,大约2 h后将二甲苯全部蒸出,继续升温至200℃反应2~3 h后停止反应,溶液降温至160~170℃后用注射器将B瓶中的反应溶液转移

* 2002-08-06 收稿,2002-11-06 修稿; ** 通讯联系人

到 A 瓶中, B 瓶再用约 5 mL 环丁砜洗后一并转入 A 瓶中, 在搅拌下将 A 瓶重新升温至 220℃ 再反应 8 h, 得到粘稠反应液, 停止反应, 降温后用 DMF 稀释, 在剧烈搅拌下用乙醇沉淀反应粗产物, 过滤并用蒸馏水反复煮洗以除去无机盐, 干燥得到絮状产物, 产率大于 95%。

1.3 ^{13}C -NMR 测定

投料比不同, 即 m/n 值不同, 可以得到一系列共聚物。图 1 是典型的 ^{13}C -NMR 谱图, 单体的摩尔比为: DCDPK/DCDPS = 40/60。在共聚物中有 3 种链接方式, 即 KPK, SPS, KPS, 结构列于表 1, 并且在表 1 中给出了共聚物链中酚酞单元内受羰基或磺基远程作用影响较大的三个位置的季碳原子的化学位移。一些共聚物中此三个位置的季碳原子的 NMR 图谱示于图 2。

^{13}C -NMR 谱用 TEOL FX400 型核磁共振谱仪在室温下测得。溶剂为 CDCl_3 , 内标为四甲基硅烷 (TMS), 累加次数 4000 ~ 9000 次, 测量谱宽 5000 Hz, 数据点 8 k。

2 结果与讨论

共聚物的结构如下:

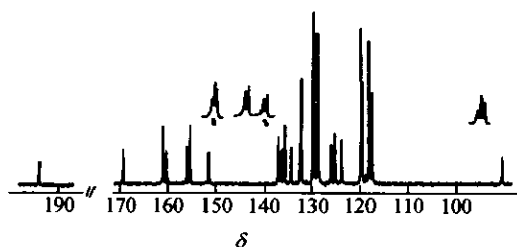
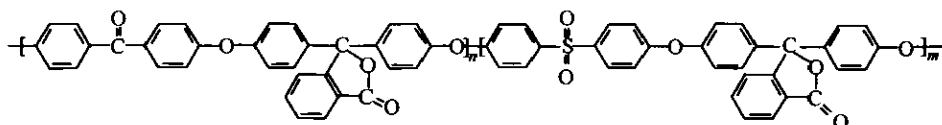


Fig. 1 ^{13}C -NMR spectrum of the copolymer
DCDPK/DCDPS = 40/60

Table 1 Units of linkages in the copolymer chain and chemical shifts of carbon atoms

Type	Units of linkages in the copolymer chain	Chemical shifts (δ)
KPK	K P K	C_1 : 136.55 C_2 : 90.97 C_3 : 151.75
SPK	S P K	$C_{1-1'}$: 137.26 $C_{1-2'}$: 136.49 C_2 : 90.85 C_3 : 151.64
SPS	S P S	C_1' : 137.14 C_2' : 90.75 C_3' : 151.54

在此, 先以主链上与带酞侧基的碳原子相连的苯环内的季碳原子为例来说明相应的共聚物中碳原子化学位移的变化。在 ^{13}C -NMR 谱图中 (图 2, B), δ 在 136.40 ~ 137.30 范围内出现了四个峰, 其中位移为 $\delta = 136.49$ 和 $\delta = 137.26$ 两峰可分别归属于共聚物中分子链中对称链接结构 KPK 和 SPS 存在所引起该碳原子的化学位移, 而另外两

峰 $\delta = 136.49$ 和 $\delta = 137.26$ 对应为共聚物分子中不对称结构 KPS 的存在该碳原子的 NMR 峰。另一方面, 由于这四个峰强度正比于共聚物中 KPK, SPS 对称链接含量及 KPS 不对称结构的含量, 在 NMR 谱图中表现为谱峰的相对强弱。随着二氯二苯酮的含量减少, δ 为 136.55 峰相对强度减弱; 而对应 δ 为 137.14 峰相对强度增加, 表明共聚物

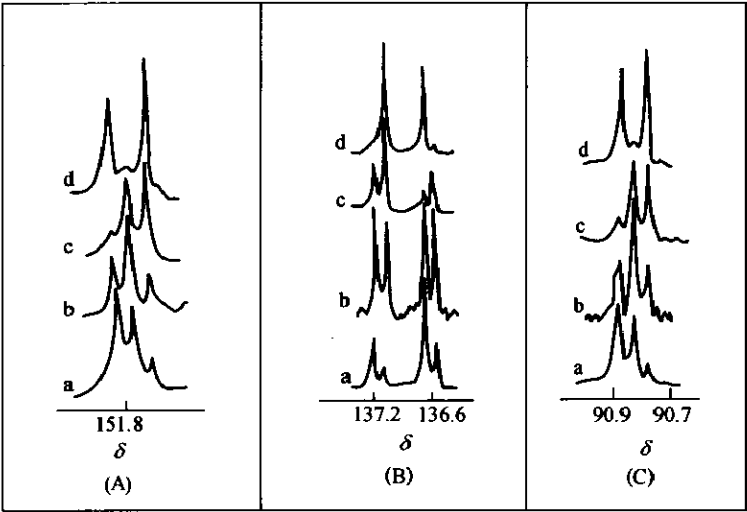


Fig. 2 ¹³C-NMR spectra of the copolymers obtained at various ratios of DCDPK and DCDPS (A),(B),(C) are corresponding to the NMR spectras of C₃, C₂, C₁, respectively. DCDPK/DCDPS:a) 70/30; b) 50/50; c) 30/70; d) Block copolymer 50/50

中 KPK 对称结构含量的减少和 SPS 结构含量的增加.而且,随着双卤代单体的摩尔比的变化,共聚物组成也随之改变,其中不对称结构含量也随之发生了变化,当二氯二苯酮/二氯二苯砜摩尔比为 1:1 时,共聚物中不对称结构 SPK 或 KPS 含量最大,如图 2 所示.在 DCDPK/DCDPS = 50/50 的嵌段共聚物中(图 2d),由于含对称结构的嵌段的存在,不对称结构含量的减少,在谱图中, $\delta = 137.26$ 和 $\delta = 136.49$ 两峰的相对强度明显比二氯单体的摩尔比为 1:1 时得到的共聚物(图 2b)弱.

由¹³C-NMR 谱中相应谱峰的强度,可以计算出共聚物中酮及砜链节的摩尔分数(P_K, P_S),参照 Yamadera 和 Murano 的公式^[10],可由下式求得:

$$P_K = 1/2 P_{KPS} + P_{KPK}$$

$$P_S = 1/2 P_{KPS} + P_{SPS}$$

其中 P_{KPS}, P_{KPK} 及 P_{SPS} 分别表示相对应 KPS, KPK, SPS 型结构讯号强度与该碳原子讯号总强度之比,则在 KP 单元上继续链接 SP 单元的几率为:

$$P_{KS} = P_{KPS}/2P_K$$

同样,在 SP 单元上继续链接 KP 单元的几率为:

$$P_{SK} = P_{SPS}/2P_S$$

无规度(B)定义为: $B = P_{KS} + P_{SK}$

数均序列长度为: $L_{KP} = 1/P_{KS}; L_{SP} = 1/P_{SK}$

根据无规度定义,其取值在 0~2 之间,当 $B = 1$ 时,则 KP 和 SP 单元呈无规分布,且在共聚物中发现 KP 单元或 SP 单元的几率服从 Bernoulli 统计规律;当 $B < 1$ 时,这些单元趋于形成嵌段共聚

物;当 $B = 0$ 时,为均聚物的混合物;当 $B = 2$ 时,是交替共聚物.

计算结果列于表 2 中.由表 2 可见,共聚物的无规度都近于 1,而且不同组成共聚物中不同链接结构变化与实线所描述的理论预测值基本一致(图 3).这说明制得的共聚物多为无规共聚物.当二氯单体的摩尔比为 1:1 时,共聚物链中不对称结构的含量最多,相应的无规度也最大.随着二氯单体中二氯二苯酮含量的增加,共聚物中 KP 序列长度增加,而 PS 序列长度相应缩短.在制备的嵌段共聚物中,PS 和 PK 的链段长度分别为 9.346 和 7.353,分别低于理论计算数均序列长度 10 和 8,这与前期反应时间短有关.同时,从 NMR 谱图分析得到的无规度为 0.243 也证明了嵌段共

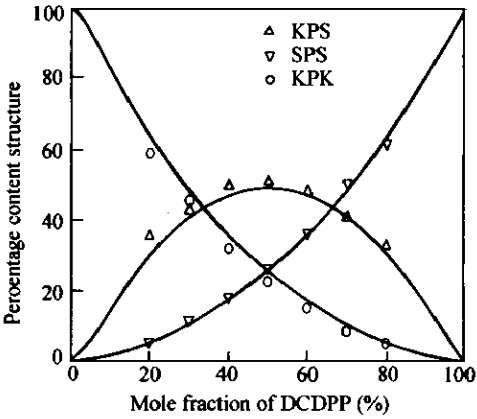


Fig. 3 Relationship between the mole feed ratio of DCDPK (K) and DCDPS (S) and the ratios of the three kinds of linkages in the copolymer

聚物的生成。

Table 2 Influence of the mole ratios of DCDPK and DCDPS in the initial reaction mixture on the structure of copolymer chains^{*}

Mole ratio of DCDPS and DCDPK	Content of structure (%)			Unit content, mole fractions randomness		Probability of finding of units		Block length		Degree of randomness
	P_{KPK}	P_{KPS}	P_{SPS}	P_S	P_K	P_{SK}	P_{KS}	L_{SP}	L_{KP}	
80/20	5.35	35.61	59.04	0.768	0.232	0.232	0.767	4.310	1.303	0.999
70/30	11.60	42.75	45.65	0.670	0.330	0.319	0.648	3.135	1.543	0.967
60/40	18.06	49.78	32.16	0.570	0.430	0.437	0.579	2.288	1.727	1.016
50/50	26.47	50.99	22.54	0.520	0.531	0.531	0.490	1.883	2.040	1.021
40/60	36.65	48.34	15.01	0.608	0.616	0.616	0.397	1.623	2.519	1.014
30/70	50.59	40.96	8.45	0.709	0.288	0.709	0.288	1.410	3.472	0.997
20/80	62.05	32.90	5.05	0.765	0.210	0.765	0.210	1.307	4.762	0.975
SP/KP Block	38.08	12.00	49.99	0.107	0.136	0.107	0.136	9.346	7.353	0.243

^{*} The datas based on the NMR spectra of the carbons in the main chains attached to the cardo-C

Table 3 Influence of the mole ratios of DCDPK and DCDPS in the initial reaction mixture on the structure of copolymer chains^{*}

Mole ratio of DCDPS and DCDPK	Content of structure (%)			Unit content, mole fractions randomness		Probability of finding of units		Block length		Degree of randomness
	P_{KPK}	P_{KPS}	P_{SPS}	P_S	P_K	P_{SK}	P_{KS}	L_{SP}	L_{KP}	
80/20	8.57	32.74	58.69	0.751	0.249	0.218	0.657	4.587	1.522	0.875
70/30	13.27	43.70	43.03	0.649	0.351	0.337	0.623	2.967	1.605	0.960
60/40	21.12	44.93	33.89	0.564	0.436	0.398	0.515	2.513	1.942	0.913
50/50	25.01	50.80	24.20	0.496	0.504	0.512	0.504	1.953	1.984	1.016
40/60	- **	- **	- **	-	-	-	-	-	-	-
30/70	53.54	46.46	- **	0.232	0.768	-	0.302	-	3.306	-
20/80	65.42	34.58	- **	0.173	0.827	-	0.209	-	4.783	-

^{*} The datas based on the NMR spectra of the cardo-C

^{**} The signal was too weak or not detected.

Table 4 Influence of the mole ratios of DCDPK and DCDPS in the initial reaction mixture on the structure of copolymer chains^{*}

Mole ratio of DCDPS and DCDPK	Content of structure (%)			Unit content, mole fractions randomness		Probability of finding of units		Block length		Degree of randomness
	P_{KPK}	P_{KPS}	P_{SPS}	P_S	P_K	P_{SK}	P_{KS}	L_{SP}	L_{KP}	
80/20	- **	34.28	65.72	0.829	0.171	0.207	0.657	4.831	-	-
70/30	14.24	39.08	46.68	0.662	0.338	0.295	0.578	3.390	1.730	0.873
60/40	21.76	42.61	35.63	0.569	0.431	0.374	0.494	2.673	2.023	0.868
50/50	29.51	50.25	20.23	0.454	0.546	0.553	0.460	1.808	2.174	1.013
40/60	51.62	48.38	- **	0.242	0.758	-	0.319	-	3.133	-
30/70	54.81	45.19	- **	0.226	0.774	-	0.292	-	3.425	-
20/80	63.31	36.69	- **	0.183	0.817	-	0.225	-	4.453	-

^{*} The datas based on the NMR spectra of the carbons in the side phenyl group attached to the cardo-C

^{**} The signal was too weak or not detected.

同样分析另外两个季碳原子的¹³C-NMR 谱图(图 2, A, C), 由于 3 种链接方式的存在, δ 在 90.7 ~ 91.0 和 δ 在 151.5 ~ 152.0 范围内都表现为 3 种峰, 而且强度随着二氯单体的摩尔比的变化而改变, 具体分析数据列于表 3 和表 4 中。由表 3 和表 4 可见, 共聚物的无规度均接近于 1, 而且当二氯单体的摩尔比为 1:1 时, 无规度达到最大。这些结果与上述分析结果相一致, 进一步说明得到的产物为无规共聚物。

在图 3 中, 还可以看出, 对称结构 KPK 的含量都低于理论值, 这与二氯二苯酮在此反应体系中其活性低于二氯二苯砷的事实相符合。总之, 该工作的结果表明了¹³C-NMR 方法研究无定型聚芳醚酮(酚酞聚芳醚酮)序列结构的可行性, 了解了聚芳醚酮与聚芳醚砷的链结构本质, 而且也可以进一步研究二卤二苯酮类单体在亲核取代反应中的活性和行为。

REFERENCES

- 1 Luo Xiaolie(罗筱烈), Ma Dezhui(马德柱). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1989, (6): 676 ~ 683
- 2 Roman J S, Valero M. *Polymer*, 1990, 31: 1216 ~ 1221
- 3 Bunn A. *British Polymer Journal*, 1988, 20: 307 ~ 316
- 4 Abraham R J, Haworth I S, Bunn A, Hearmon R A. *Polymer*, 1990, 31: 126 ~ 129
- 5 Matsuda H, Asakura T, Miki T. *Macromolecules*, 2002, 35: 4664 ~ 4668
- 6 Ding Youjun(丁有骏), Chen Qi(陈琦), Pan Jingqi(潘景歧). *Chem J Chinese Universities*(高等学校化学学报), 1986, 7(3): 275 ~ 280
- 7 Newmark R A. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1980, 18: 559 ~ 563
- 8 Jin Xiaoming(金晓明), Wang Fosong(王佛松), Liu Kejing(刘克静). *Analytical Chemistry*(分析化学), 1989, 17(5): 409 ~ 414
- 9 Zhang Haichun(张海春), Chen Tianlu(陈天禄), Yuan Yagui(袁雅桂). *China patent*(中国专利), 85108751. 1985-11-25
- 10 Jedlinski Z, Sek D, Dziewiecka B. *European Polymer Journal*, 1977, 13: 871 ~ 874

THE DETERMINATION OF SEQUENCE STRUCTURE OF PP-DCDPK-DCDPS COPOLYMERS BY ¹³C-NMR

GUO Qingzhong, WANG Honghua, JING Fengying, CHEN Tianlu

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract A series of phenolphthalein containing copolymers were synthesized from nucleophilic polycondensation of 4,4'-dichlorobenzophenone (DCDPK), 4,4'-dichlorodiphenyl sulphone (DCDPS) and phenolphthalein (PP). In order to investigate their chain structures, ¹³C-NMR spectra of these copolymers were recorded. The average sequence lengths, the degrees of randomness and compositions of the copolymers were calculated from the intensities of three kinds of signals, which corresponded to the chemical shifts of three kinds of quaternary carbon atoms in phenolphthalein units in the copolymers. The same results obtained from the three sorts of signals indicated that except the block copolymer, the degree of randomness of other copolymers was approximate to 1, in other words, these copolymers were random copolymers.

Key words Phenolphthalein poly(ether ether ketone), ¹³C-NMR, Copolymer