

聚苯基缩水甘油醚中的间规立构组分(*s*-PPGE)的研究*

徐建军 余云照**

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 对间规 PPGE 的合成、性质和催化剂的结构进行了研究. 研究发现, 间规 PPGE 的获得与 $\text{Bu}_2\text{SnO}-\text{Bu}_3\text{PO}_4$ 缩合物催化剂的结构有关, 经过两次缩合得到的催化剂 Sn-P8000 中存在全同立构和间规立构两种活性中心. 提高聚合温度可提高 PPGE 的全同立构规整度. 与全同 PPGE 不同, 间规 PPGE 可溶于氯仿、甲苯等溶剂, 结晶能力低于全同 PPGE; 其热诱导结晶速度很慢, 但在合适溶剂如丙酮的诱导下可以较快地结晶.

关键词 间规 PPGE, $\text{Bu}_2\text{SnO}-\text{Bu}_3\text{PO}_4$ 缩合物

在苯基缩水甘油醚(PGE)分子中有一个不对称碳原子. PGE 定向聚合得到全同立构的聚合物 *i*-PPGE 是已知的^[1~3]. 但是间规立构的 *s*-PPGE 文献中鲜见报道. 我们在研究环氧树脂的定向聚合固化时以 PGE 为模型化合物, 发现它在 $\text{Bu}_2\text{SnO}-\text{Bu}_3\text{PO}_4$ 缩合物(Sn-P 催化剂)的作用下, 可得到间规立构的 *s*-PPGE^[4]. 本文进一步报道对 *s*-PPGE 的研究.

1 实验部分

1.1 原材料

苯基缩水甘油醚(PGE)由岳阳化工厂提供, 经真空蒸馏后, 收集沸点在 $95\sim 97^\circ\text{C}/226\text{Pa}$ 之间的馏分. 二丁基氧化锡(Bu_2SnO)由北京 Elf Atomchem. Polystab. 有限公司提供, 使用前在 $80\sim 90^\circ\text{C}$ 下真空干燥 4h 以上. 磷酸三丁酯(Bu_3PO_4)为分析纯试剂, 直接使用. 甲苯为分析纯试剂, 使用前用 0.4nm 分子筛干燥.

1.2 $\text{Bu}_2\text{SnO}-\text{Bu}_3\text{PO}_4$ 缩合物(Sn-P)的制备^[4]

将摩尔比为 1:2 的 Bu_2SnO 和 Bu_3SPO_4 的混合物加于一个装配有蒸馏和机械搅拌装置的三口烧瓶中, 在 $220\sim 260^\circ\text{C}$ 下反应 30~60min, 通过控制反应温度和时间来控制缩合度. 反应完成后, 产物用丙酮萃取. 产物的丙酮不溶部分进一步用苯萃取, 分成苯可溶和苯不溶部分; 苯除去后, 将缩合物磨细至 200 目以下; 由此得到缩合物 Sn-P6700. 缩合物 Sn-P8000 经过两次缩合得到, 即将第一次缩合得到的缩合物的丙酮不溶苯可溶部分在 $150\sim 220^\circ\text{C}$ 下再次缩合 1h, 然后再次分级所

得到的丙酮不溶苯可溶部分. 6700 和 8000 分别为 Sn-P 缩合物的数均分子量. 使用前, 缩合物在 140°C 下真空干燥 2h 以上.

1.3 苯基缩水甘油醚的聚合

在一个装配有机械搅拌和回流装置的三口瓶中, 先加入约占单体质量 1% 的 Sn-P 催化剂. 通过搅拌使催化剂溶解或分散于甲苯中, 然后加入 PGE. 以硅油浴加热到指定的温度, 反应 1h 后, 加足够量的甲醇以终止反应. 蒸馏除去甲苯等溶剂. 在室温下用洗涤-离心分离的方法将聚合产物分成丙酮可溶和不溶部分. 聚合物的丙酮可溶部分可进一步用甲醇逐步沉淀法进行分级. 以聚合物 PPGE-5 为例, 其丙酮溶液浓缩后在室温下放置沉淀析出的部分命名为 *s*-PPGE-5-1, 向析出 *s*-PPGE-5-1 后的丙酮溶液按一定程序逐步添加甲醇, 依次析出的级分分别命名为 *s*-PPGE-5-2、*s*-PPGE-5-3 和 *s*-PPGE-5-4, 最后得到的级分命名为 *a*-PPGE-5, PPGE-5 的丙酮不溶部分命名为 *i*-PPGE-5, *i*-PPGE-5 的甲苯可溶部分命名为 *s*-PPGE-5-5, 甲苯不溶部分命名为 *i*-PPGE-5-1. 其余样品的命名方法类推.

1.4 表征方法

$\text{Bu}_2\text{SnO}-\text{Bu}_3\text{PO}_4$ 缩合物的数均分子量(M_n)用蒸气压渗透法(VPO)在氯仿溶液中 37°C 下测试. 缩合物中 Sn 和 P 含量的确定采用电感耦合等离子体光谱法测定, C 含量的测定在 Leco CS-344 型红外定硫定碳仪上进行.

定量 ^{13}C -NMR 谱的测试在 DMX300 型超导核磁共振仪上进行, 质子噪声法去偶. 无规或间规

* 1999-04-19 收稿, 1999-05-24 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 29673006); ** 通讯联系人

PPGE 样品配成 CDCl_3 溶液, 全同 PPGE 样品溶于氘代四氯乙烷($\text{TCE-}d_2$)中, 样品的质量百分比浓度为 15%~20%。对于无规或间规 PPGE, 测试温度为 300K, 对于全同 PPGE 样品, 测试温度为 350K。信号累加 1000 次以上, 脉冲间隔设为 3s, 以保证 PPGE 中的亚甲基和次甲基在下个核磁信号激发脉冲到来前有足够的弛豫恢复时间^[5,6]。以 CDCl_3 和 $\text{TCE-}d_2$ 的中央峰的峰位作为基准。PPGE 中各立体异构体的相对含量通过每组峰中各峰的相对峰高来确定。对立构敏感的 ^{13}C -NMR 谱信号的归属见表 1^[5]。

^{31}P -NMR 测试在同一仪器上进行, 以磷酸的峰位作为零点。样品配成氯仿溶液, 质量百分比浓度为 20% 左右, 测试温度为 300K。

DSC 测试在 TA 公司产的 TA 2100 型调制 DSC 上进行, 保护气体氮气的流量为 60mL/min, 升温速度为 10℃/min; MDSC 测试的升温速度为 5℃/min, 以 T_g 转变时比热跃变台阶的中点温度作为 T_g 值。

FTIR 测试在 PE 公司产的 PE-7 型傅立叶变换红外光谱仪上进行, 分辨率为 1cm^{-1} , 累加 20 次。

Table 1 Assignment of ^{13}C -NMR signals^a

Resonance	δ	Assignment	Tacticity ^b
1	78.26	CH	mm
2	78.14	CH	mr + mm
3	78.04	CH	rr
4	69.96	CH_2 (main chain)	m
5	69.70	CH_2 (main chain)	r

^a Recording temperature: 300K

^b mm: isotactic triad; mr and rm: heterotactic triads; rr: syndiotactic triad; m: isotactic diad; r: syndiotactic diad

2 结果与讨论

2.1 两种催化剂的比较

表 2 给出两种典型的催化剂的分析结果。Sn-P6700 是一步缩合得到的产物; Sn-P8000 是通过两步缩合得到的产物, 即摩尔比为 1:2 的 Bu_2SnO 和 Bu_3PO_4 混合物在 240~250℃ 第一次缩合后得到的丙酮不溶苯可溶部分在 150~220℃ 再次缩合得到的丙酮不溶苯可溶部分。

图 1 给出了 Sn-P 缩合物的结构示意图^[3] 及其中磷酸酯的三种存在形式。图 2 是催化剂 Sn-P6700、Sn-P8000 及磷酸三丁酯的 ^{31}P -NMR 图, 以磷酸作为内标。由于丁基的体积较氢原子大, 所

以磷酸酯的化学位移均为负值; 取代的丁基越多, 负值越大。可以看到, 两种催化剂的 ^{31}P -NMR 图中均有三个较宽的信号峰, 从低场到高场分别对应于结构 A、B 和 C。峰较宽是因为缩合物分子量较大之故。可以看到, 在 Sn-P8000 中 B 结构的含量明显高于 Sn-P6700, 表明 Sn-P 缩合物在 150~220℃ 下第二缩合时, 发生了两个基团 A 进一步缩合(放出小分子丁醚)得到基团 B 的反应。

Table 2 Analysis of Sn-P condensates

Catalyst	Elemental analysis (%)			M_n
	Sn	P	C	
Sn-P6700	23.9	10.9	31.35	6700
Sn-P8000	24.4	12.5	29.40	8000

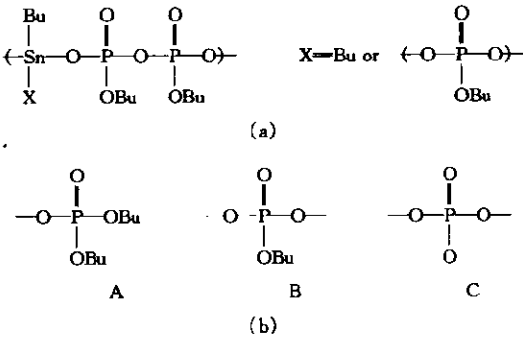


Fig. 1 Schematics of the Sn-P condensate (a) and the pyrophosphate structures (b)

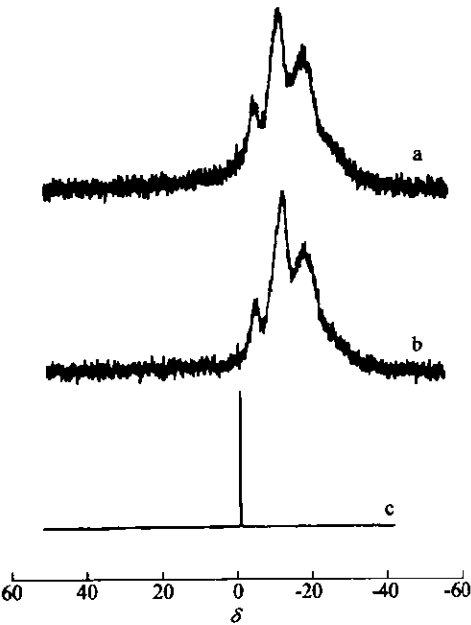


Fig. 2 ^{31}P -NMR spectra of Sn-P6700 (a) Sn-P8000 (b) and tributyl phosphate (c)

采用 Sn-P6700 和 Sn-P8000 作催化剂得到的 PPGE 的立构规整性有很大的差别. 在催化剂 Sn-P8000 作用下得到的聚合物 PPGE 的丙酮可溶级分的丙酮溶液浓缩后在室温下放置时, 会逐步析出一种白色的沉淀, 如 *s*-PPGE-5-1. 它在室温下可溶于甲苯、氯仿等溶剂, 而全同 PPGE 在室温下不溶于目前已知的任何溶剂^[5,7,8]. ¹³C-NMR 分析结果表明, *s*-PPGE-5-1 是间规立构占优势的聚合物 (图 3a), 两单元组间规立构规整度为 68.6%.

在催化剂 Sn-P6700 作用下得到的聚合物 PPGE 的丙酮可溶级分的丙酮溶液浓缩后在室温下放置时, 也会析出一种白色的沉淀, 如 PPGE-6-1. ¹³C-NMR 实验结果表明, 它的谱图接近无规立构 (图 3b). 因为在 Sn-P8000 中 B 结构的含量明显高于 Sn-P6700, 因此我们认为 Sn-P 催化剂中的间规立构活性中心可能与结构 B 的存在有关.

在图 3(b) 中还有很多与 PPGE 端基对应的信号峰, 如 $\delta = 79.03, \delta = 72.18, \delta = 71.99, \delta = 70.48, \delta = 69.13, \delta = 68.31$ 等^[5]. 从图 3 中还可以看到, 在相同的样品浓度下, 与 PPGE-6-1 的分子主链对应的 ¹³C-NMR 信号峰 ($-\text{CH}-$: $\delta = 78.26, \delta = 78.14, \delta = 78.04$; $-\text{CH}_2-$: $\delta = 69.96$,

$\delta = 69.70$) 较 *s*-PPGE-5-1 的相应峰小. 这说明 PPGE-6-1 的分子量较 *s*-PPGE-5-1 低.

2.2 *s*-PPGE 的分离

我们通过溶剂萃取及分级沉淀将聚合物分离, 希望得到更多关于立构规整性的信息. PGE 在 1wt% 催化剂 Sn-P8000 的作用下, 在苯中回流反应 1h, 单体的转化率达 99%, 得到聚合物 PPGE-5. 聚合物的丙酮不溶部分 *i*-PPGE-5 占 85%, 丙酮可溶部分占 14%. 如前所述, 其丙酮溶液室温放置后沉淀析出间规立构规整度为 68.6% 的级分 *s*-PPGE-5-1. 以甲醇分级沉淀还可进一步从其丙酮溶液中得到 3 个间规立构规整度分别为 63.5%、63.8% 和 63.8% 的级分 *s*-PPGE-5-2、*s*-PPGE-5-3 和 *s*-PPGE-5-4. 最后剩下的级分 *a*-PPGE-5 接近无规立构, 约占聚合物总量的 2%.

研究发现, 由于 PGE 在苯中的聚合是沉淀聚合, 聚合物 *i*-PPGE-5 中存在着明显的结构不均匀现象. 因为间规立构聚合物通常可溶于苯而全同立构聚合物不溶于苯, 因此, 在苯馏出时析出的产物中的间规立构聚合物含量较在苯中沉淀析出的产物中高.

上述聚合物的丙酮不溶部分 *i*-PPGE-5 的两单元组全同立构规整度为 71.8%. 研究表明, *i*-PPGE-5 的两单元组全同立构规整度不高是由于其中存在一些间规立构的聚合物. 间规立构聚合物因为其分子量较大而未被丙酮溶解. 例如, 采用甲苯萃取 *i*-PPGE-5, 可得到占聚合物总量约 22% 的间规立构规整度为 59.4% 的级分 *s*-PPGE-5-5, 剩下的甲苯不溶部分 *i*-PPGE-5-1 约占聚合物总量的 63%, 它的两单元组全同立构规整度为 88.4%.

由于聚合物的溶解性同时受分子量和分子链立构的影响, 上述用甲苯萃取的分离过程并不能将全同立构的聚合物与间规立构的聚合物完全分离开来. 通过上述分离过程, 我们得到间规立构占优势的各级分的总和约占 PPGE-5 的 34%. 实验结果使我们相信, 在催化剂 Sn-P8000 中存在全同立构和间规立构两种活性中心.

2.3 聚合温度的影响

为考察催化剂 Sn-P8000 中两种活性中心的活性随温度的变化, 我们以甲苯为溶剂, 将 PGE 在 80 和 110℃ 下进行聚合. 实验结果见表 3. 从表中可以看到, 聚合温度提高后, 聚合物的丙酮不溶部分的产率和两单元组全同立构规整度均增加.

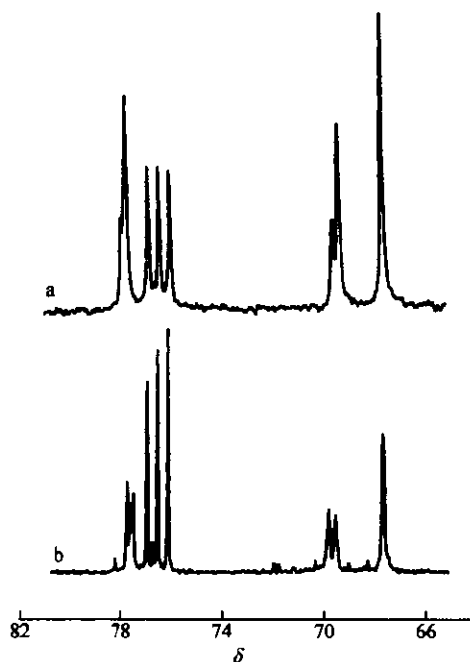


Fig. 3 ¹³C-NMR spectra of the PPGE fractions precipitated from acetone solutions

a) *s*-PPGE-5-1 obtained using the catalyst Sn-P8000

b) PPGE-6-1 obtained using the catalyst Sn-P6700

聚合温度的增加导致了间规立构聚合物的含量减少,全同立构聚合物的含量随聚合温度的提高而增加,这说明催化剂 Sn-P8000 中全同立构活性中心的活化能较高.

Table 3 PPGE obtained at different temperatures using catalyst Sn-P8000

Polymerization temp. (°C)	Acetone insoluble fractions	Percent (wt %)	Isotacticity (%)	Syndiotacticity(%)
80	<i>s</i> -PPGE-7-1	10.0		58.3
	<i>i</i> -PPGE-7	72.7	72.3	
100	<i>s</i> -PPGE-10-1	4.5		60.7
	<i>i</i> -PPGE-10	83.2	88.2	

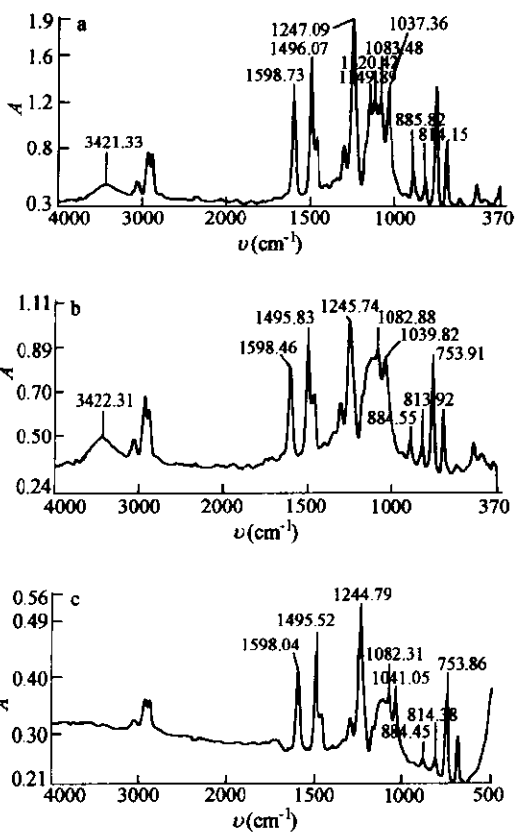


Fig. 4 IR spectra for (a)*i*-PPGE-5, *m* = 71.8%; (b)*s*-PPGE-5-1, *r* = 68.6% and (c)*a*-PPGE-5, *m* = 49.5%

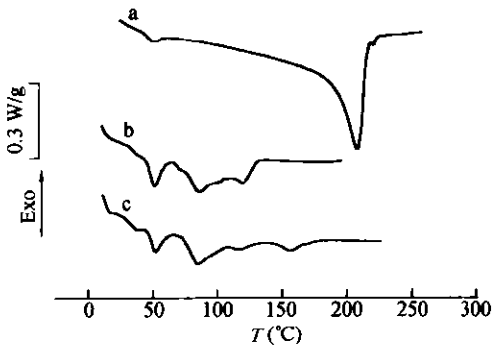


Fig. 5 DSC thermograms for *i*-PPGE-5(a), *s*-PPGE-5-1(b) and *s*-PPGE-5-5(c)

2.4 PPGE 的红外光谱

不同立构规整度的样品 IR 谱图有很大的差别^[7,8].图 4 是在催化剂 Sn-P8000 作用下得到的不同立构规整度的样品的 FTIR 谱图.从图中可以看到,结晶敏感谱带 885cm⁻¹和 814cm⁻¹的相对峰高出现规律性的变化(表 4),*I*₈₈₅/*I*₈₁₄从大到小的顺序为:*i*-PPGE-5 > *s*-PPGE-5-1 > *a*-PPGE-5.

Table 4 Extinction ratio and tacticity of PPGE

PPGE	<i>i</i> -PPGE-5	<i>s</i> -PPGE-5-1	<i>s</i> -PPGE-5-4	<i>a</i> -PPGE-5
Extinction ratio (<i>I</i> _{885cm⁻¹} / <i>I</i> _{814cm⁻¹})	1.254	0.897	0.655	0.627
Diad isotacticity (%)	71.8	—	—	50.5
Diad syndiotacticity (%)	—	68.6	61.8	—

2.5 PPGE 的热分析

i-PPGE-5、*s*-PPGE-5 和 *s*-PPGE-5-5 的 DSC 曲线给于图 5 中,图中各曲线 50℃ 附近的吸热峰为 *T_g* 处的物理老化峰.从调制 DSC(MDSC)给出的可逆流热信号中可得到 *T_g* 值.测试结果为(升温速度 5℃/min):全同立构聚合物 *i*-PPGE-5 的 *T_g* 为 49.6℃,间规立构聚合物 *s*-PPGE-5-5 的 *T_g* 为 47.0℃,这与文献报道^[9]的结果一致(文献给出 PPGE 的 *T_g* 为 42℃).

全同立构聚合物 *i*-PPGE-5 在 208℃ 和 221℃ 有两个熔融吸热峰,结晶熔融热焓 Δ*H_m* 为 63J/g. 间规立构规整度为 68.6% 的聚合物 *s*-PPGE-5-1 在 85℃ 和 118℃ 有两个熔融吸热峰,Δ*H_m* 为 22J/g;间规立构规整度为 59.4% 的聚合物的 *s*-PPGE-5-5 在 85℃、117℃ 和 156℃ 有三个熔融吸热峰,Δ*H_m* 为 17J/g.

致谢 作者感谢宋锐在 DSC 测试中提供的方便以及侯可悦、李立璞在核磁测试中的帮助.

REFERENCES

- 1 Nakata T. Coordination Polymerization. Price C C, Vanderberg J E ed, New York: Plenum Press, 1983. 55~74
- 2 Otara J, Yano T, Kunimoto E, Nakata T. Organometallics, 1984, 3: 426~431
- 3 Miura K, Kitayama T, Hatada K, Nakata T. Polym J, 1993, 25: 685~696
- 4 Xu J J, Hou K Y, Song R, Li L P, Yu Y Z. Polym Bulletin, 1998, 40: 395~400
- 5 Ronda J C, Serra A, Mantecón A, Cádiz V. Polymer, 1995, 36(3): 471~478
- 6 Shen Qifeng(沈其丰) ed. ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance(核磁共振碳谱). Beijing(北京): Peking University Publishing House(北京大学出版社), 1990. 45~47
- 7 Tanaka Y, Kakiuchi H. J Polym Sci, Part A-1, 1966, 4: 109~129
- 8 Takahashi A, Kambara S. Makromol Chem, 1964, 72: 92~105
- 9 Van Krevelen D W. Properties of Polymers-Their Estimation and Correlation with Chemical Structure(聚合物的性质-性质的估算及其与化学结构的关系), Elsevier Scientific Publishing Company. Translated by Xuyanze(许元泽), Zhao Delu(赵得禄), Wu Dacheng(吴大诚). Beijing(北京): Science Publishing House(科学出版社), 1987. 434~435

STUDIES ON THE SYNDIOTACTIC FRACTION OF POLY(PHENYL GLYCIDYL ETHER) (*s*-PPGE)

XU Jianjun, YU Yunzhao

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract The preparation of syndiotactic polymers through ring-opening polymerization of a chiral monomer bearing one asymmetric center in the ring was not found in literature. This paper presents the synthesis and properties of syndiotactic poly(phenyl glycidyl ether) (PPGE). Phenyl glycidyl ether was polymerized under the effect of $\text{Bu}_2\text{SnO-Bu}_3\text{PO}_4$ condensates (Sn-P). The tacticity of the obtained PPGE was dependent upon the structure of the catalyst. The Sn-P condensate obtained through a condensation reaction at $220\sim 260^\circ\text{C}$ for 30~60 min, and then at $150\sim 220^\circ\text{C}$ for 1h had two kinds of stereoselective center. Syndiotactic-rich PPGE fractions (*s*-PPGE) were separated from the polymerization products obtained using Sn-P 8000, a condensate prepared by the two-step condensation, as catalyst. The yield of the *s*-PPGE fractions reduced as the polymerization temperature enhanced, indicating the activation energy for the syndiotactic center in the catalyst is lower than that for the isotactic center. Compared to the insoluble character of isotactic PPGE (*i*-PPGE) in any known solvents, *s*-PPGE can be dissolved in solvents such as chloroform and toluene. The crystallization ability of *s*-PPGE is lower than that of *i*-PPGE. The thermal induced crystallization of *s*-PPGE is very slow. However in the presence of an appropriate solvent such as acetone, it may crystallize quickly.

Key words Syndiotactic poly(phenyl glycidyl ether), $\text{Bu}_2\text{SnO-Bu}_3\text{PO}_4$ condensates