

· 研究简报 ·

酚酞型聚芳醚砜共聚物的合成和结构及热性能研究*

金 晓 明 刘 克 静

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

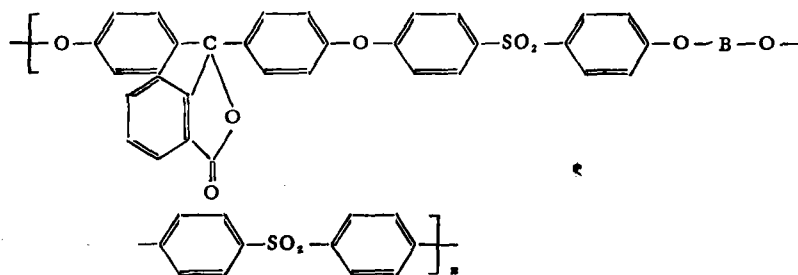
关键词 酚酞、亲核取代、聚芳醚砜、共聚物

聚芳醚砜是一类具有重要发展前景的高分子材料。合成带有酞侧基的僵硬链高分子, 可提高其玻璃化转变温度, 是获得耐热高分子的一种途径^[1]。最近, 刘克静等从改进合成技术, 使酚酞型聚芳醚砜的生产有了现实性。并且发现在改进的聚合条件下, 酚酞表现出类似“自催化”的作用, 能使聚合反应速度明显加快。其反应机理正在研究中。

本文为进一步验证酚酞的特殊反应性, 了解因酚酞介入的共聚反应行为及其对聚合物结构和性能的影响, 提高普通聚芳醚砜的使用温度或改善其流动性, 设计合成了酚酞与几种不同结构双酚的共聚物。并对其结构和性能关系进行了探讨。本文报道了对共聚物研究的部分结果。

1. 共聚物的聚合过程

不同链结构和不同酚酞含量的聚芳醚砜共聚物如下



其中, B 为 $-\text{Ar}-$ 、 $-\text{Ar}-\text{CO}-\text{Ar}-$ 、 $-\text{Ar}-\text{SO}_2-\text{Ar}-$ 、 $-\text{Ar}-\text{CMe}_2-\text{Ar}-$ 以 APS 表示不同组成双酚 A/酚酞共聚体系; 以 SPS 表示不同组成双酚 S/酚酞共聚体系; 以 CPS 表示不同组成双酚 C/酚酞共聚体系; 以 HPS 表示不同组成氢醌/酚酞共聚体系。

对聚合反应过程的研究表明, 不同结构双酚聚合反应各有特点。从 APS 体系聚合过程中的比浓粘度 (R.V) 变化可以看出, 如图 1 所示, 在反应初期, 随双酚中酚酞比例的增加, 聚合物粘度增长很快; 反应一段时间后, 粘度变化趋于平稳。但在酚酞含量较少的体系中, 整个反应过程的粘度增长都较缓慢。对于 SPS 体系, 由于双酚 S 的活性较低以及双酚 S 钾盐在溶剂中的溶解性较差, 使其共聚物粘度增长速度低于相应 APS 聚合体系。但酚酞对该体系共聚反应的促进作用还是比较明显的。并且, 我们发现在共聚体系中, 酚酞的存在, 有助于双酚 S 盐在反应介质中的溶解, 这可能是酚酞促进反应进行的一个原因。

* 曾在中国化学会 1986 年全国精细高分子学术论文报告会上宣读 (广州); 1987 年 6 月 19 日收到。

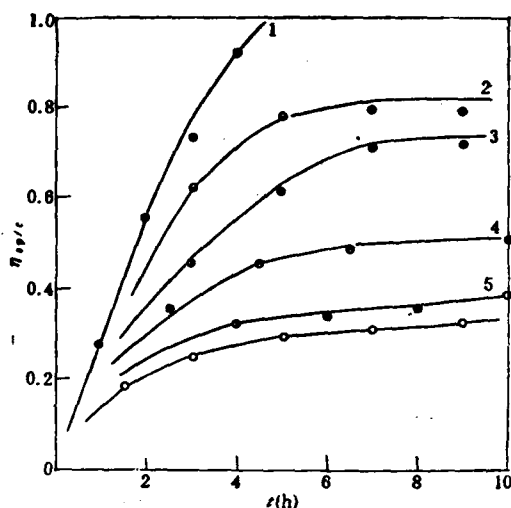


图 1 APS 体系聚合过程中粘度变化

BisA:PP 为 1, 0:100; 2, 10:90; 3, 30:70; 4, 60:40; 5, 80:20; 6, 100:0. (聚合条件相同, 粘度在 CHCl_3 中, 25°C 下测定, 浓度 0.5 wt%)

HPS 体系聚合反应与 APS、SPS 体系不同, 如图 2. 随共聚组分中氢醌含量的增加, 其聚合反应速度明显加快. 值得注意的是, 此时酚酞的活性不能得到正常反映. 其原因可能在于双酚酸性的差别及形成的酚酞盐又与氢醌之间发生质子转移. 另一方面, 由于氢醌型聚芳醚砜链结构的规整性, 在聚合反应过程中因溶剂诱导作用, 生成的低聚体就易于发生前期结晶 (premature crystallization), 而影响其分子链的生长^[2,3]. 但从 HPS 体系共聚反应可以看出, 少量的酚酞存在, 就能阻止氢醌低聚体的前期结晶, 使聚合反应易于控制, 且可得到易溶的高分子量共聚物. 在 CPS 体系中, 双酚 C/酚酞组成的变化对共聚反应没有明显的影响. 说明这两种双酚有着类似的反应性.

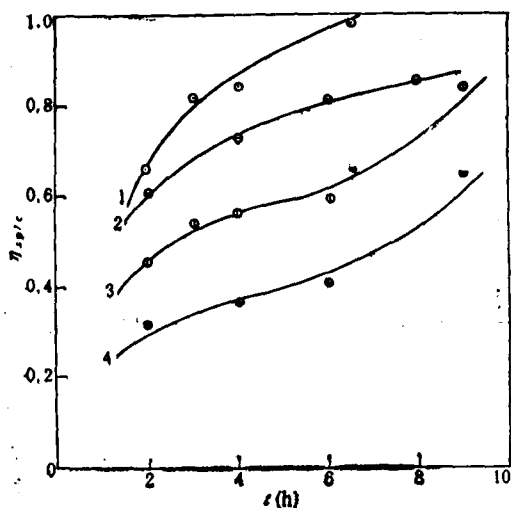


图 2 HPS 体系聚合过程中粘度变化

(聚合条件相同, 粘度在 CHCl_3 中, 25.0°C 下测定)
HQ:PP 为 1, 90:10; 2, 80:20; 3, 50:50; 4, 40:60.

上述共聚反应行为表明, 不同结构双酚在此条件下的相对反应活性为: 氢醌 > 酚酞、双酚 C > 双酚 A > 双酚 S.

酚酞的这种特殊反应性, 用电子效应或空间效应都不能满意地解释. 氢醌、双酚 C 的反应行为也表明, 它们的反应性除受电子效应影响外, 可能与酚酞一样, 还受分子结构互变作用的影响^[4]. 总之, 通过共聚规律的研究, 可为探讨酚酞“自催化”作用提供进一步的证据.

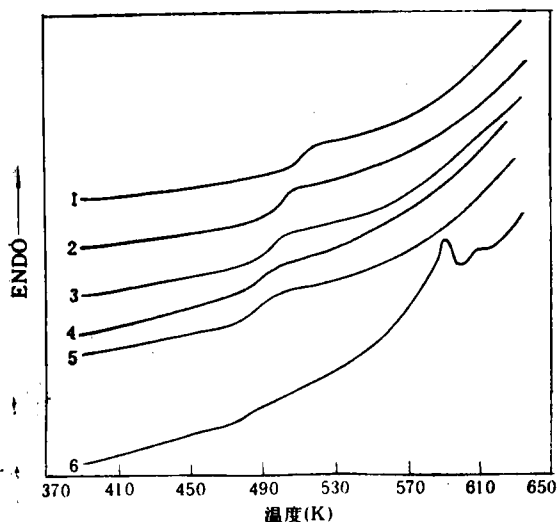


图3 HPS 体系共聚物 DSC 曲线
HQ:PP 为: 1,50:50; 2,60:40; 3,70:30; 4,80:20;
5,90:10; 6,100:10. (N_2 下, $10^\circ C/min$)

2. 共聚物链结构和聚集态结构

我们利用 IR、 ^1H -NMR 和 UV-Vis 方法对酚酞聚合反应过程进行了研究。结果表明, 酚酞在聚合反应中要发生结构互变^[4]。但从共聚物红外光谱, 只观察到内酯羰基的特征吸收峰 ($1775cm^{-1}$), 而没有开环羧基的特征吸收峰 (1385 、 $1550cm^{-1}$) 存在。这说明酚酞链节在聚合物中都是以内酯结构存在的。另外, 根据不同组成共聚物的两组特征吸收峰光密度的相对变化, 可以反映共聚物组成与理论设计组成的关系。图4为 APS 体系处理的结果。其中 1775 和 $2970cm^{-1}$ 分别为酚酞内酯羰基和双酚 A 异丙基中甲基的特征振动频率。并且, 对于 SPS 体系共聚物, 还可通过元素分析方法, 测定共聚物中含硫量随组成的变化, 确定共聚物的组成。

比较 HPS 体系共聚物及均聚物的 WAXD 结果, 由于酚酞链节的引入, 破坏

了氢酞型聚芳醚砜(HS)的有序性, 使共聚物只表现一个较宽的弥散峰, 而没有 HS 的衍射峰。反映在溶解性上, HPS 共聚物都能溶解在一般极性有机溶剂中, 如氯仿、二甲基甲

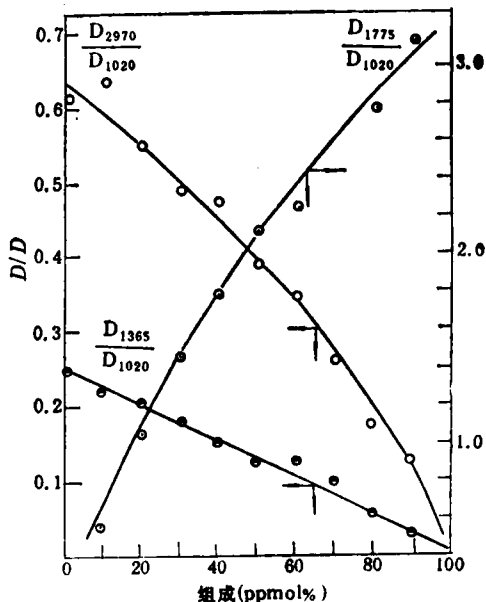


图4 APS 体系共聚物特征吸收峰红外光密度比与组成关系

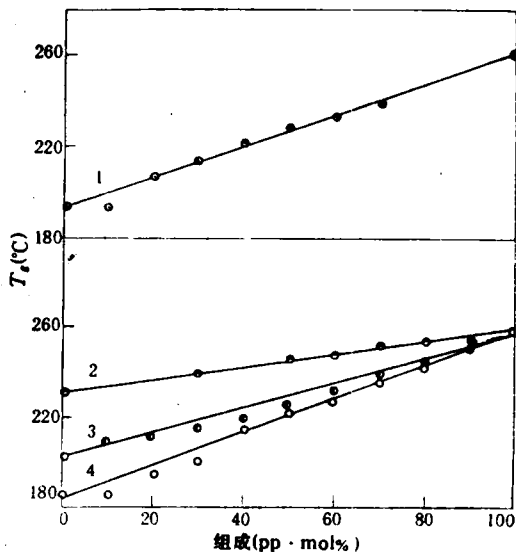


图5 共聚物 T_g 与组成的关系
1, CPS; 2, SPS; 3, HPS; 4, APS.

酰胺等;而 HS 则不能溶于这些溶剂中。

3. 共聚物的热性能

在共聚物分子主链上引入酞侧基,能进一步增加分子链的刚性,使玻璃化温度显著升高。合成不同组成的共聚物,可以调节聚合物的耐热性。根据共聚物的 DSC 分析,如图 3,共聚物都只表现一个玻璃化温度。 T_g 随共聚组成呈线性变化,如图 5。但从共聚物的 T_g 分析结果可以看出,由于酞侧基在高温下更易于断裂,使共聚物的初始热分解温度低于相应不含酞侧基的均聚物。

上述结果也说明,所制备的共聚物既不是嵌段共聚物,也不是两种均聚物的共混物并且,APS 体系共聚物的 ^{13}C -NMR 分析结果进一步表明该共聚物是无规共聚物。

参 考 文 献

- [1] Vinogradova, S. V., Salazkin S. N. and Korshak V. V., *Vysokomol. Soedin.*, 1972, A, 11, 2545.
- [2] Viswanathan R. and McGrath J. E., *Polym. Preps.*, 1979, 20(2), 365.
- [3] Hedrick, J. L., Mohanty, D. K., Johnson, B. C., Viswanathan, R. and McGrath, J. E., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1986, 23, 287.
- [4] 金晓明、王佛松、刘克静,《中国化学会首届博士生论文报告会预印集》D-3, 1987, 10.

SYNTHESIS CHARACTERIZATION AND THERMAL PROPERTY OF PHENOLPHTHALEIN PES COPOLYMERS

JIN Xiaoming and LIU Kejing

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

A series of polyarylethersulfone copolymers containing phenolphthalein segments were successfully synthesized (APS, SPS, HPS and CPS). A preliminary study on the copolycondensation process showed that the presence of phenolphthalein component can accelerate the reaction. Copolymers were characterized by Reduced Viscosity, ^1H , ^{13}C -NMR and IR. The T_g of copolymers smoothly increases with the increase of the amount of phenolphthalein component. All the copolymers were proved to be random and amorphous by IR, NMR, DSC and WAXD.

Key words Phenolphthalein, Nucleophilic Displacement, Polyarylethersulfone, Copolymer, Polycondensation