

聚醚砜单烯大分子单体的合成与表征 及其共聚物的光学特性*

杨 柏** 袁年武 高长有 李英俊 沈家骢

(吉林大学化学系, 长春, 130023)

摘 要

本文采用溶液法以单酚(4-氯-4'-羟基二苯砜)为原料合成了不同聚合度的单酚低聚体, 得到了控制聚合度的最佳聚合条件; 用相转移催化剂法成功地将单酚转化为单烯大分子单体, 并用 IR、 ^1H -NMR 对其结构进行了表征; 测定了双键官能度均在 1.90 以上. 单烯大分子单体与苯乙烯的共聚研究表明, 聚合度为 2 左右的单烯大单体在苯乙烯中溶解度最大, 可达 80% 以上; 共聚物有优异的光学特性, 对折射率的提高比相应的双烯大分子单体有利; 在可见及近红外区透光率达 89% 以上.

关键词 聚醚砜、单烯大分子单体、光学特性

聚醚砜不仅是综合性能优良的工程塑料^[1,2], 光学性质也很突出; 折光指数 n_D 1.65^[3], 可见光透光率 88%^[4]. 但由于直接加工温度高, 体系中的灰尘与杂质不易分离出来, 影响其光学性质. 将聚醚砜做成齐聚物合成双烯大分子单体, 以此为出发点进行聚合, 研制新型光学塑料^[5-7]. 但双烯大分子单体在进一步的均聚与共聚过程中, 形成体形和交联高分子, 限制了它的聚合方法和加工成型方式, 只能本体聚合, 浇铸或模压法加工. 聚醚砜单烯大分子单体用于光学塑料的改性, 可以克服双烯大分子单体的缺点; 此外, 聚醚砜单烯大分子单体可用于规整接枝共聚物的合成及聚醚砜对其它聚合物的改性研究. 因此研究其合成与表征方法很有意义.

实 验 部 分

1. 原料及试剂的精制

单酚由 4, 4'-二氯二苯砜部分水解制备, 经 70 °C 去离子水、0.2% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 水溶液浸洗及甲苯重结晶纯化; 环丁砜为工业原料经多次减压蒸馏精制, 其它原料和试剂为试剂纯, 用前未经纯化.

* 1992 年 5 月 4 日收到; ** 联系人

2. 合成路线

单酚钾盐: 将单酚溶于乙醇中, 于 70—80 °C 滴加计量的 4 mol/l KOH 乙醇溶液, 反应 1h, 减压除去溶剂, 真空干燥即得单酚钾盐, 收率 95% 以上。

单酚聚醚砜低聚体: 将单酚钾盐溶于环丁砜中, 含固量 40%, 搅拌、通氮气保护, 逐渐升温至反应温度, 计时。在一定时间间隔内取样进行 HPLC、端基滴定等分析。停止反应后待体系冷却至 150 °C 以下, 加入一定量的 DMSO 稀释, 搅拌下缓慢倾入 8—10 倍体积去离子水中, 加 4 mol/l 盐酸酸化至 pH = 5—6 使聚合产物全部析出。最后用热去离子水洗 4—5 次除去溶剂, 干燥后即得单酚低聚体, 用端基分析法测其分子量。

单烯大分子单体: 用适量二氯甲烷溶解不同聚合度的单酚低聚物, 根据溶解情况配成 10—30% 溶液, 然后依次加入 2—3 倍二氯甲烷体积的水, 稍过量的 KOH 溶液及 5—10% 的三乙基苄基氯化铵。搅拌下滴加过量 5% 的甲基丙烯酰氯二氯甲烷溶液 (体积比 < 1:1), 反应时冷水浴, 滴加完毕后继续反应 1—2h 至两相完全透明止。分去水相, 油相用去离子水洗至中性, 减压除去二氯甲烷, 真空干燥即得单烯大分子单体, 产率 90% 以上。

3. 分析测试

端基滴定法测单酚低聚体的平均聚合度: 取反应混合物约 1g 于 100ml 三角瓶中, 加 20ml 二甲亚砜使其溶匀, 溴钾酚兰作指示剂, 用标准盐酸溶液滴定羟端基。

结构分析: $^1\text{H-NMR}$ 谱, FT-80A 型核磁共振仪, 氘代氯仿为溶剂室温测试; FTIR, 5DX 型红外光谱仪, 溴化钾压片法制样室温测试。

4. 共聚物的合成

将单烯大分子单体按比例溶于苯乙烯中, 加入重量比 0.2% 的偶氮二异丁腈 (AIBN) 及脱模剂等其它助剂, 过滤除去杂质于 70—80 °C 预聚至一定粘度, 浇入模具中于 45 °C 恒温 10h, 70 °C 恒温 4h, 90 °C 1h, 105 °C 2h 后, 冷却脱模即得固体透明样品。

结 果 与 讨 论

1. 单酚低聚体合成条件的选择及聚合度的控制

为能准确地控制单酚低聚体的分子量大小, 我们选择比合成高聚物低的聚合温度进行聚合实验, 并在中间过程中取样化学法分析端基数目, 测定其数均分子量。在 120、140、160、180、200、220 °C 聚合时聚合度与聚合时间的关系如图 1 所示, 可见 120、140、160 °C 反应很慢, 200、220 °C 条件下聚合反应很快, 难以控制聚合度, 因此选择 180 °C 为聚合温度比较合适。

讨论单酚低聚体的聚合度与反应时间的关系发现, 数均聚合度 $\overline{X}_n$ 低于 1.5 或高于 5, 都与反应时间有良好的线性关系, 但其斜率不同。上述实验结果说明此反应是二级反应, 同时也说明, 链长不同时端基的缩合反应速率常数不一样。当 $\overline{X}_n < 1.5$ 时, 体系中单酚钾盐占大多数, 这时的聚合速率常数以单酚钾盐为主; $\overline{X}_n > 5$ 时, 体系中主要是多聚体,

这时体系的聚合反应速率常数应以多聚体为主, 这种聚合反应现象与文献报道一致^[8]. 单体的聚合反应速率常数低主要是因为 Cl 原子的吸电子、OK 基团的推电子作用都通过砜基传递使 OK 及 Cl 基团不易反应和取代; 当形成聚合体后, 由于链间氧原子的阻碍传递使端基对缩合反应活性的影响变小, 反应速率常数增加. 链越长, 氧桥越多, 传递阻碍越大, 反应常数趋于定值.

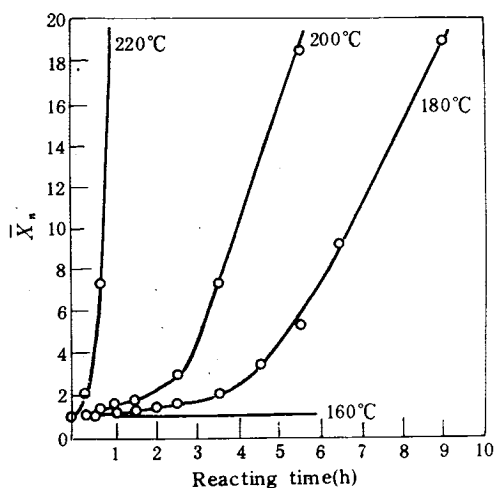


Fig.1 The relations between degree of polymerization and reaction time at different temperature

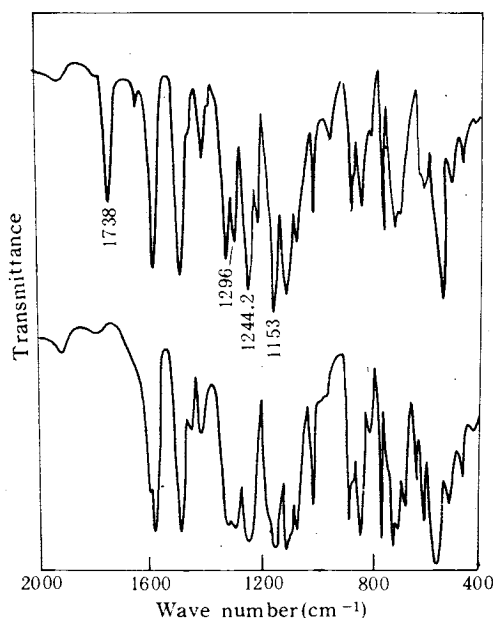


Fig.2 The FTIR spectra of monohydroxypoly(ether-sulfone)s oligomer (A) and its monovinylmacromolecular monomer (B)

2. 单酚低聚体及其单烯大分子单体的结构表征

图 2 是单酚低聚体及其单烯大分子单体的红外吸收光谱, 其特征吸收峰为 1244.3 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动), 1153 cm^{-1} ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 对称伸缩振动), 及 1296 cm^{-1} ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 不对称伸缩振动). 单烯大分子单体 (Cl-PES-MA) 在 1738 cm^{-1} 处有羰基伸缩振动的强吸收, 而单酚低聚体无此吸收峰, 这与其结构的变化是相符的.

单酚低聚物的核磁共振谱如图 3 所示, 由于聚合度较高, 端基苯环上氢 A、B、C、D 量很小, 其化学位移峰也很低; E 氢和 F 氢原子的化学位移如图所示. 单烯大分子单体的 $^1\text{H-NMR}$ 谱如图 4 所示, 分子中各氢原子的化学位移归属已在图中标出, 由于端基的酯化使得原来带羟基的苯环上的氢 D 和 C 之化学位移从 6.09 和 7.75 ppm 移至 7.28 和 7.97 ppm, 而链中苯环上氢 F、E 的化学位移影响较小, 仍为 7.1 和 7.9 ppm 左右; 酯化后在 6.36 及 5.81 处出现独立双键碳原子上两个质子峰, 它们分别是 $\text{C}=\text{O}$ 基相对应的顺式和反式氢的化学位移. 而 2.05 ppm 处为端甲基氢的化学位移. 聚合度增大, 与端基相关的数目相对于链中氢原子数降低, 由此关系反过来可以求得单烯大分

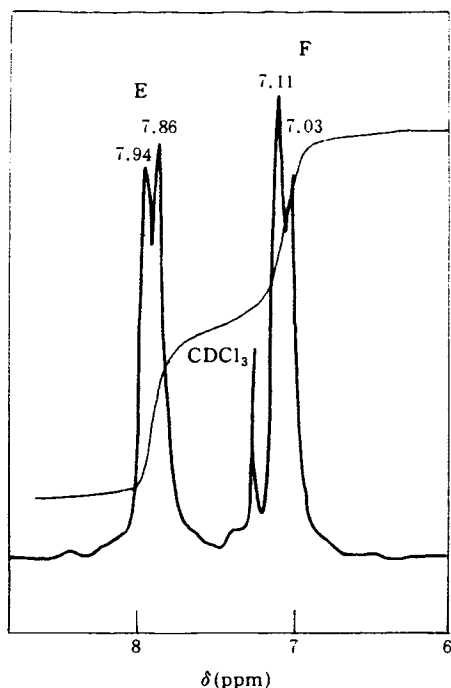


Fig.3 The ^1H -NMR spectrum of monohydroxypoly(ether sulfone)s oligomer

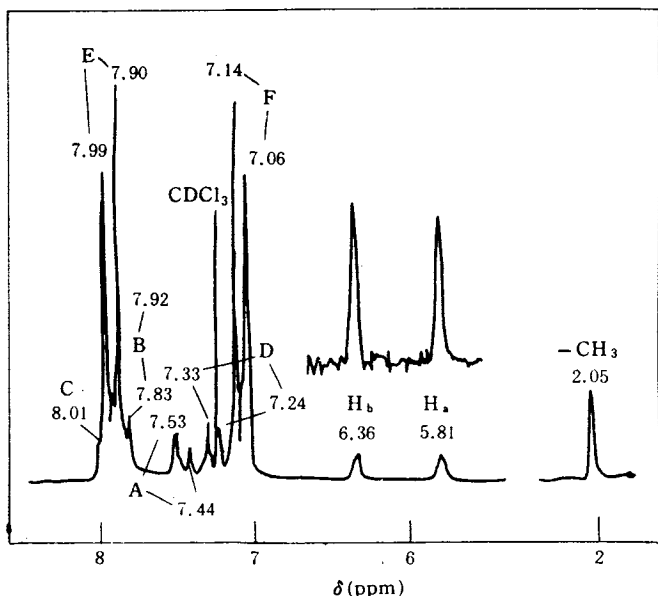
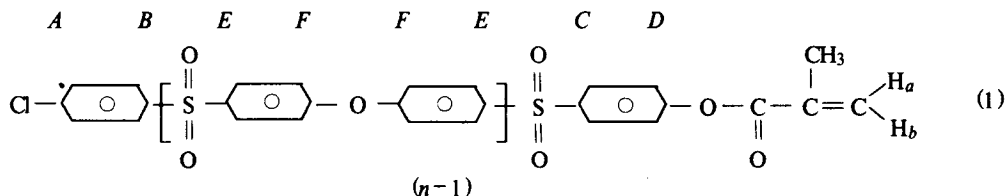


Fig.4 The ^1H -NMR spectrum of monovinylmacromolecular monomer

子单体的平均聚合度及官能度.

3. 单烯大分子单体的官能度

测定单烯大分子单体的官能度是了解相转移酯化反应完全与否的重要手段, 单羟基低聚体链长对相转移反应的影响如何, 只有通过对聚合度、官能度的比较才能进一步了解. 为此我们用 ^1H -NMR 方法对大分子单体的聚合度及官能度进行了测定. 对于通式 (1)



数均聚合度 $\bar{X}_n$ 及双键官能度 X 可分别由 (2)、(3) 式计算

$$\bar{X}_n = (A + B + C + D + E + F) / 2(A + D) \quad (2)$$

$$X = 4(H_a + H_b) / (A + D) \quad (3)$$

式中 A 、 B 、 C 、 D 、 E 、 F 、 H_a 、 H_b 分别代表相应化学位移的面积积分值. 对几种不同分子量的单烯大分子单体的聚合度及官能度的测定结果列于表 1 中, 可见几种样品的

官能度都在 1.90 以上, 这说明相转移反应是较完全的。

Tab.1 The degree of polymerization and functionalities of some macromolecular monomer

No.	0	1	2	3
Average degree of polymerization ($\bar{X}_n$)	1.01	1.53	1.74	3.36
Functionalities (X)	1.97	1.96	1.90	1.90

4. 单烯大分子单体与苯乙烯的本体共聚及其共聚物的光学特性

(1) 大单体的链长与在苯乙烯中的溶解性

合成较低分子量的单烯大分子单体的主要目的在于将它与苯乙烯共聚合制备聚合物光学材料。在本体聚合方法中, 了解大分子单体在苯乙烯中的溶解性是至关重要的。实验发现单烯大分子单体的聚合度对其在苯乙烯中的溶解性影响很大, 如表 2 所示, 单烯(单酚接上双键)在苯乙烯中的溶解度随温度变化较大, 并且室温下溶解性很差, 冷却易析出晶体从而破坏共聚物的光学均一性, 不是理想的共聚单体。实验上为保障单烯的不析晶, 要将所有器具加热至 50℃ 以上, 给操作带来不便。聚合度为 2 左右的单烯大单体在苯乙烯中的溶解性较好, 60—80℃ 时, 单烯大单体的重量百分数可达 80% 以上, 并且冷却至室温无析晶现象。这是因为该大单体的分子量具有一定的分布, 分子链长短参差不齐既增加了溶解度又使之析晶困难, 是较理想的共聚单体。当聚合度较大时($\bar{X}_n > 5$)即使加热条件下单烯大单体的溶解度仍很低, 因此不能选择较高聚合度的单烯与苯乙烯本体共聚, 采用其它方法的可行性有待进一步试验。

Tab.2 The degree of polymerization of monovinylmacromolecular monomer and its solubility in styrene.

Degree of polymerization	1	1.66	1.89	5.35
70℃	~ 50	> 80	> 80	< 5
Solubility (%)				
20℃	< 10	~ 60	~ 60	< 5

(2) 单烯大分子单体与苯乙烯本体共聚物的光学特性

单烯大分子单体与苯乙烯经本体预聚、浇铸、固化成型, 透明固体样品经冷加工抛光后测其光学特性如表 3 所示, 可见用单烯大单体共聚苯乙烯可以获得折射率 $n_D > 1.61$ 的光学塑料。就表 3 中单烯大分子单体共聚物折射率来看, 大单体的聚合度越高, 对折射率的贡献越大, 这与低聚合

Tab.3 Optical properties of the copolymer of monovinylmacromolecular monomer and styrene

No. of macromolecular monomer	0	1	2
Number-average degree of Polymerization ($\bar{X}_n$)	1.01	1.53	1.74
n_D of its homopolymer	1.6205	1.6230	1.6248
Weight percentage content of macromolecular monomer in the copolymer	10 20	59.1	57.9
Refractive index n_D	1.5935 1.5961	1.6095	1.6102
Abbe number v_D	32.1 30.3	28.3	27.6

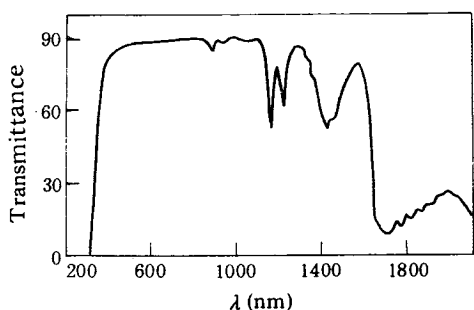


Fig.5 Transmittance of copolymer polymerized with monovinylmacromolecular monomer and styrene in UV-Vis-NIR regions

度时分子折射度较小的甲基丙烯酸酯基所占比例较大有关系。同样配比条件下用三聚体双烯大分子单体与苯乙烯共聚,按双烯大分子单体的均聚物折射率为 1.6212 计算,则大单体含量为 59.1% 时,折射率为 1.6084;大单体含量为 57.9% 时折射率为 1.6081,分别小于 1.6095 和 1.6102。可见与双烯大分子单体相比,单烯大分子单体具有更高的折射率,这与端氯基代替甲基丙烯酸酯基是密切相关的。随着折射率的提高,阿贝数变小,即共聚物的色散变大,这与大多数光学塑料的性质相一致。

厚度 5.5mm 样品经抛光后测其紫外、可见、近红外区透光率情况如图 5 所示。紫外区波长 $\lambda < 300\text{nm}$ 紫外线被全部吸收;可见区透光率为 86—89%;近红外区仍有较高的透光性,这是与聚醚砜良好的透光性分不开的。

参 考 文 献

- [1] Rose J. B., *Chem. Ind.*, 1968, (14), 461
- [2] Mark H. F., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 11, New York, John Wiley & Sons, Inc. 1969, 447—463
- [3] 特许公报, 1966, 昭 41—12919
- [4] Yagi Norio, Okai Hiroshi, Fukuda Makoto, Kishi Ikuji, *Japan Kokai*, 1975, 75 101 499
- [5] 杨 柏, 李英俊, 沈家骥, *高分子学报*, 1989, (3), 280
- [6] 杨 柏, 李英俊, 沈家骥, *高等学校化学学报*, 1989, 10 (3), 276
- [7] Yang Bai, Li Yingjun, Lin Dehou, Shen Jiacong, *Symposium on Polym. Sci. and Mater.*, Guangzhou, China, 1990, 61
- [8] 于同隐, 李善君, 府寿宽, 纪才圭, *高等学校化学学报*, 1984, 5 (6), 895

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MONOVINYLPOLYETHERSULFONES MACROMER AND THE OPTICAL PROPERTIES OF ITS COPOLYMER

YANG Bai, YUAN Nianwu, GAO Changyou,
LI Yingjun, SHEN Jiacong

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun, 130023)

ABSTRACT

In this paper, the oligomers with different molecular weight of monohydroxypolyethersulfones were synthesized in solution and the optimum condition of polymerization was obtained; With phase transfer catalyst method, the oligomers was obtained and transformed to monovinylpolyethersulfones macromer. Its structure was characterized with IR and $^1\text{H-NMR}$. The copolymerization of monovinyl-macromer and styrene was studied. The monovinyl-macromer whose degree of polymerization is 2 has the highest solubility in styrene ($S > 80\%$ by weight); The copolymer is superior to the copolymer of divinyl-macromer in raising the refractive index of optical plastics. Its transmittance in vis-nir region is about 89%.

Key words Polyethersulfones, Monovinyl-macromer, Optical property