



## 酚酞醚砜和酰胺-酰亚胺型多嵌段聚合物\*

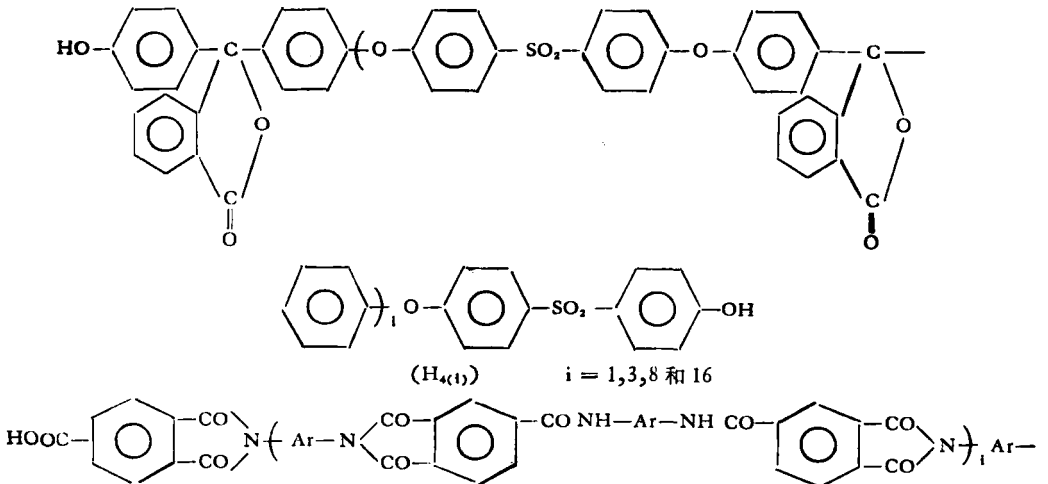
郑国栋 蔡志豪\*\* 董丽松

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

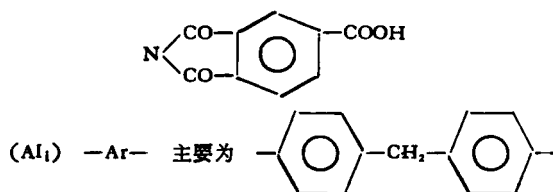
本工作合成了端羟基酚酞醚砜低聚体( $H_{4(i)}$ )和端羧基酰胺酰亚胺低聚体( $AI_1$ ),探索了它们与端异氰酸酯基聚氧化丙烯(I-POP-I)、端异氰酸酯基聚氧化丙烯-二甲基硅氧烷三嵌段预聚物间的多嵌段聚合反应. 并对制得的低聚体和多嵌段聚合物做了初步的形态结构表征.

试验用的单体和试剂均经精制,酚酞、4,4'-二氯二苯砜、偏苯三甲酸酐、4,4'-二氨基二苯甲烷的熔点分别为 261—4℃、148—9℃、160—4℃和 90—2℃. 4,4'-二异氰酸酯二苯甲烷(MDI)和 2,4-二异氰酸酯甲苯(TDI<sub>2,4</sub>)的纯度大于 99%,低分子聚氧化丙烯二醇(POP)的  $\bar{M}_n$  分别是 1000 和 1950(N-210 和 N-220),端二氯代二甲基硅氧烷齐聚物由  $D_4$  和  $(CH_3)_2SiCl_2$  的插入反应合成, $\bar{M}_n$  为 1020 和 2000 二种.

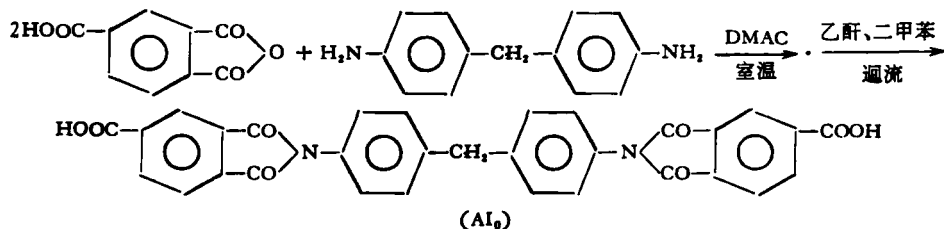
端羟基聚氧化丙烯-聚二甲基硅氧烷三嵌段预聚物系参照文献[6]制备(简称为 POP-PSiO-POP). 端异氰酸酯聚氧化丙烯-聚二甲基硅氧烷三嵌段预聚物(I-POP)<sub>2</sub>-PSiO 和端异氰酸酯聚氧化丙烯(I-POP-I) 分别由 POP-PSiO-POP 和 POP 与 MDI 或 TDI<sub>2,4</sub> 本体聚合而成,用正丁胺法端基测定和 IR 分析表明其分子结构与预期的相符.  $H_{4(i)}$  按文献[7]方法用脱盐亲核缩合而成,分离纯化品经 IR、元素分析、端基及 VPO 测定、其结构组成和分子量与予期的结构一致. 端羧基酰胺酰亚胺低聚体( $AI_1$ )参考文献[8]的方法合成.



\* 1985 年 6 月 3 日收到, \*\* 蔡志豪现在山东化工学院.

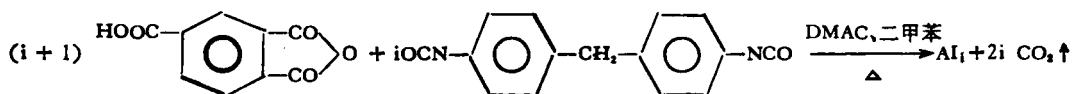


当  $i = 0$  时, Al<sub>0</sub> 由下式合成:



Al<sub>0</sub> 为浅黄色结晶, mp 362—3°C 收率 > 90%.

当  $i \geq 1$  时, 合成反应如下:



缩合产物在乙醇与甲苯混合溶剂中重复沉淀二次, 真空加热干燥恒重, 收率接近理论值.  $i = 1$  和  $3$  时, 其  $\frac{\ln \eta_r}{C}$  分别为 0.080 和 0.090 (dl/g). 结晶度随  $i$  增加而减少, 颜色加深.

多嵌段聚合反应在带有搅拌、回流冷凝与通氮口的管式反应器中进行.

首先做了酚酞与 MDI 在  $\text{phNO}_2$  中  $80^\circ\text{C}$  的反应, 当反应 4 小时, 碱性显色减弱, 10 小时析出聚合物沉淀, 产物的 IR 图谱上呈现出明显的  $1540\text{ cm}^{-1}$  吸收峰,  $1735\text{ cm}^{-1}$  吸收峰增强并加宽.  $3470\text{ cm}^{-1}/1100\text{ cm}^{-1}$  相对吸收强度比下降, 氘代 DMSO 中的  $^1\text{H-NMR}$  谱上出现  $\delta$  为 8.60~9.70 的强峰. 这些结果说明酚酞上的  $-\text{OH}$  与 MDI 的  $-\text{NCO}$  之间产生了氢转移加成反应, 形成了氨基键.

$\text{H}_{4(i)}$  和  $\text{Al}_i$  与 I-POP-I 的嵌段聚合反应对反应介质表现出颇强的选择性. 在 DMAC、DMSO、N-MP 和  $\text{phCl}$  等溶剂里反应, 嵌段聚合产物的粘度低、成膜性差, 而在以  $\text{phNO}_2$  为主的混合溶剂中反应却有较大改善. 由于以  $\text{TDI}_{-2,4}$  为端基的 I-POP-I 的反应活性低, 嵌段聚合反应要在催化条件下进行, 体系中加入 0.2—1.0% 三乙烯胺、吡啶、二月桂酸二丁基锡、叔丁醇钾、 $\text{AlCl}_3$  和  $\text{ZnCl}_2$  等作催化剂, 均能加快反应进行, 并使聚合产物的粘度提高约 20%, 其中成膜性以  $\text{ZnCl}_2$  催化的为好. 其它主要参数对嵌段聚合反应的影响的部分结果列在图 1 和表 1.

图 1 和表 1 说明,  $\text{H}_{4(i)}$  与 I-POP-I 的嵌段聚合反应具有逐步反应特征; 嵌段聚合产物的  $\frac{\ln \eta_r}{C}$  受  $\text{H}_{4(i)}$  的  $i$  大小变化影响不大; 以 MDI 为端基的氧化丙烯预聚体的活性高于以 TDI 为端基的氧化丙烯预聚体; 硬段低聚体与 I-POP-I 的嵌段聚合反应活性表现为  $\text{Al}_0 > \text{H}_{1(0)} > \text{H}_{4(0)}$ . 这主要取决于端基的种类和低聚体链段的刚性,  $\text{Al}_i$  与  $(\text{MPOP})_x \text{PSiO}$  的嵌段聚合反应因中途产生沉淀, 阻碍了链增长进行, 限制了嵌段聚合物的分子量增大.

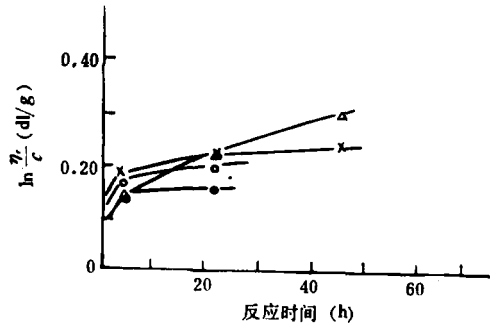


图 1  $H_{4(i)}$  与 I-POP-I 嵌段聚合物的  $\frac{\ln \eta_r}{c}$  和反应时间的关系。

80°, N<sub>2</sub>, 浓度 20%, phNO<sub>2</sub>.  $\Delta$   $H_{4(3)}$ -M-POP-M;  $\times$   $H_{4(4)}$ -M-POP-M;  
 $\circ$   $H_{4(4)}$ -M-POP-M (1% 吡啶);  $\bullet$   $H_{4(8)}$ -T-POP-T

表 1 不同体系多嵌段聚合反应的初步结果\*

反 应 体 系	产物 $\frac{\ln \eta_r}{c}$ (dl/g)	成膜性	注
$H_{4(0)}$ -M-POP-M	0.22	✓	M:MDI, POP: N-220
$H_{4(1)}$ -M-POP-M	0.27	✓	✓: 良好, ×: 差.
$H_{4(3)}$ -M-POP-M	0.21(0.28)	✓	括号中数字为反应 48 小时.
$H_{4(4)}$ -M-POP-M	0.22	✓	
$H_{4(16)}$ -M-POP-M	0.25	×	
$H_{4(8)}$ -M-POP-M <sup>a</sup>	0.25	✓	a: 反应温度 100°C.
$H_{4(8)}$ -M-POP'-M	0.19(0.20)	×	POP': N-210
$H_{4(8)}$ -T-POP-T	0.17	✓	T:TDI-2,4
$H_{4(0)}$ - $H_{4(8)}$ -M-POP-M 0.50 : 0.50 : 1.00	0.32	✓	$H_{4(i)}$ :端-OH 双酚 A 型聚砜低聚体.
$H_{4(0)}$ - $H_{4(8)}$ -M-POP-M 0.10 : 0.90 : 1.00	0.34	✓	
$AI_0$ -M-POP-M <sup>b</sup>	0.40	✓	b: 体系中加入部分 DMAC. 反应浓度 15%.
$AI_0$ - $H_{4(1)}$ -M-POP-M 0.50:0.50:1.00	0.33	✓	
$AI_0$ - $H_{4(1)}$ -M-POP-M 0.50:0.50:1.00	0.31	✓	
$AI_0$ -(M-POP) <sub>2</sub> PSiO	0.21	×	浓度 15%.
$H_{4(8)}$ -(M-POP) <sub>2</sub> PSiO	0.24	✓	反应 10 小时析出沉淀

\* 反应温度 80°C, 浓度 20%, 溶剂 phNO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, 24 小时.  
 粘度为 25.0±0.1°C, 溶剂: DMAC, 浓度 0.5g/dl, 用乌氏粘度计测。

应用 DSC、TBA、WAXD、TEM、POM、VPO 和端基分析对  $H_{4(i)}$  和多嵌段聚合物的初步研究表明,  $H_{4(i)}$  的  $\overline{M}_n$  与其  $T_g$  存在  $T_g = 519 - 8.3 \times 10^4 / \overline{M}_n$  (K) 关系, 它的结构规整度随  $i$  增加而降低。当  $i \geq 8$  时, DSC 和 WAXD 图谱属于无定形, 而 POM 下却显示了结晶特征, 这与周茂贤<sup>[9]</sup>等对醚砜系列高聚物的聚集态结构研究结果相似, 具有一定的介晶性。图 2 和图 3 分别是  $H_{4(i)}$  与 I-POP-I 多嵌段聚合物的 DSC 谱和 POM 照相,  $H_{4(i)}$  的  $i$  增大, 使嵌段聚合物在高温区的  $T_g$  同步上升, 微相形态结构分离开始发生在两

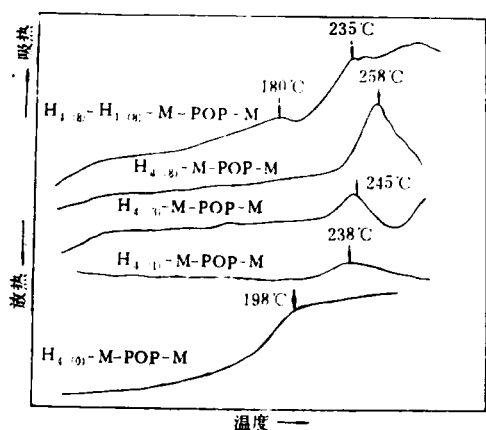


图2  $H_{4(1)}$  与 I-POP-I 多嵌段聚合物的 DSC 图谱

$\pm 2.5 \text{mcal/s}$ ,  $10^\circ\text{C/min}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , AL air,

种链段分子量较低水平上,  $\text{Al}_i$  与 I-POP-I 多嵌段聚合物更容易产生微相形态结构分离, 深入的工作尚在进行中。

**致谢** 本工作得到冯之榴教授有益帮助, 刘南安参加部分试验, 张华杰、韩平等协助测 DSC 和 WAXD, 在此一并致谢。

### 参 考 文 献

- [1] Noshay, A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1973**, 17(2), 619—628.
- [2] Ward. W. J., *J. Membrane. Sci.*, **1976**, (1), 99.
- [3] 秦弘, *Polymer Digest.*, (Japan), **1983**, 35(10), 2.
- [4] 郑国栋、许观藩、冯之榴、刘振海、刘南安、赵玮、张所信, *高分子通讯*, **1983**, (2), 155—9; (4), 314—8.
- [5] Тодовский Го. К и. д. р., *Высоко. Соед.*, A, **1983**, 25(9), 1998.
- [6] James, J., *Polym. Eng. Sci.*, **1977**, 17 (8), 510
- [7] 张海春, 长春应用化学研究所硕士论文, **1982**.
- [8] 中国科学院长春应用化学研究所聚酰亚胺研究小组, *高分子通讯*, **1979**, (3), 173.
- [9] 周杏茂、刘仁儒、刘爱明, *高分子通讯*, **1984**, (2), 81—8.

## SYNTHESIS OF SEGMENTED COPOLYMERS WITH ARYLCARDOSULFONE OR ARYLAMIDE-IMIDE OLIGOMER AS HARD SEGMENTS

ZHENG Guodong, CAI Zhihao and DONG Lisong

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

### ABSTRACT

Two series of segmented copolymers, with arylcardosulfone and arylamide-imide oligomers as hard segments respectively, were synthesized. The structure of the oligomers and the segmented copolymers obtained has been characterized.

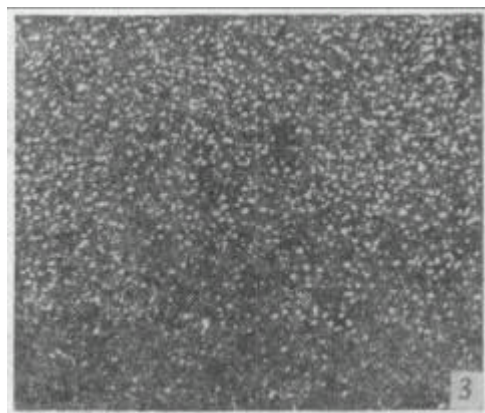


图3  $H_{4(3)}$ -M-POP-M 多嵌段聚合物的 POM 照相(270×2)