

酚 酞 型 聚 芳 醚 砜 (VII):

K_2CO_3 存在下 PP/DCDPS 体系聚合反应机理的研究*

金晓明 王佛松 刘克静

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 邮政编码: 130022)

摘 要

利用 ^{13}C -NMR 方法研究了弱碱 K_2CO_3 存在下酚酞成盐反应及其与活性双卤砜亲核缩聚反应过程中的结构特征. 对一系列碱性条件下酚酞 (PP) 与 4,4'-二氯二苯砜 (DCDPS) 的缩聚反应的研究表明任何影响内酯结构酚酞盐生成的因素都会严重阻碍聚合反应的进行. 对模型化合物存在下 K_2CO_3 在极性非质子溶剂中的溶解/解离行为的研究结果表明酚酞类 Cardo 双酚与固体 K_2CO_3 之间可能存在着一种特殊的络合作用. 基于我们系列研究结果, 本文中总结提出了弱碱 K_2CO_3 存在下酚酞的反应机理.

关键词 酚酞、酚酞盐、碳酸钾、聚芳醚砜、反应机理

亲核缩聚是合成新型高性能聚合物的重要途径之一^[1]. 聚芳醚砜、聚醚醚酮等都是利用这种反应途径开发成功的新一代结构及功能材料. 此外, 在聚醚醚亚胺、聚芳醚酯的合成过程中也都涉及了亲核取代反应. 但是, 由于一般的亲核缩聚的反应温度都比较高, 聚合反应时间较长, 而给其工业化生产带来了困难. 因此, 近年来有关亲核缩聚反应的研究主要集中在开发和探索新的催化体系及新的聚合工艺^[2-4].

刘克静等在研究酚酞型聚芳醚砜的合成反应时发现, 在固体 K_2CO_3 体系中酚酞很容易与较低活性的 4,4'-二氯二苯砜 (DCDPS) 进行亲核缩聚反应并得到高分子量聚合物^[5]. 我们对酚酞型聚芳醚砜的三元共聚反应的研究也表明在弱碱 K_2CO_3 存在下酚酞的确可表现出较普通结构双酚更高的反应活性, 并且酚酞的存在对整个缩聚反应也有一定的促进作用^[6]. 我们认为酚酞分子中 Cardo 侧基可能是赋予其反应高活性的内在因素. 进一步的化学模拟, 即通过合成不同 Cardo 结构的双酚并研究它们在同样聚合反应条件下的反应行为, 也证实了我们的这种看法^[7]. 由此, 我们初步肯定了在这样的条件下酚酞具有某种“自催化作用”的设想^[8]. 为揭示这种“自催化作用”的本质, 我们还利用 IR、 ^1H -NMR 及 ^{13}C -NMR 方法对 K_2CO_3 体系中形成的酚酞盐的结构特性进行了较系统的研究^[9]. 利用 UV-Vis 方法对 PP/DCDPS/ K_2CO_3 体系中存在的少量酞式酚酞盐的反应行为也进行研究^[9].

本文的目的就是对 K_2CO_3 体系中酚酞的反应特性做进一步的研究, 完善对这一特殊

* 1990 年 3 月 3 日收到; 本文曾在 1989 年全国高分子学术报告会上宣读, 成都.

反应过程的认识并提出可能的反应机理。

实 验 部 分

1. 聚合反应

不同碱体系中 PP/DCDPS 的聚合反应过程与前文^[6]中所描述的 K_2CO_3 存在下 PP/DCDPS 的聚合过程基本一致。

2. 模型化合物的制备

酚酞二甲醚(PPDME): 将 0.1mol 酚酞, 150ml 甲醇, 0.35mol 碘甲烷, 0.11mol K_2CO_3 及 10ml 蒸馏水加入反应瓶中, 升温至 55~60℃, 连续搅拌 16 小时。当体系颜色明显变浅时停止反应。将上层桔红色清液倒入旋转蒸发器中, 蒸去其中的甲醇。冷却后即有黄色沉淀物生成。用 100ml 5% NaOH 水溶液多次提洗至溶液不再变色。粗产物在 THF 中重结晶, 得亮黄色结晶。 T_m : 103℃ (DSC 法), 文献值: 100℃^[11]。元素分析: $(C_{22}H_{22}O_4)$, 计算: C76.26%, H5.27%; 实验: C76.31%, H5.04%。

二氯代荧光素(DCFL): 日本东京化成(TCI)公司产品, 直接使用。

3. DMSO 体系中 K_2CO_3 及 Na_2CO_3 溶解/解离行为的表征

无机盐在非水体系中因溶解度及解离度的差异使体系的电导率明显不同。利用 DDS-11A 型电导率仪(上海分析仪器二厂)对下列体系进行了电导率测定:

(1) K_2CO_3 /DMSO 体系 将 0.01mol K_2CO_3 及 30ml 干燥的 DMSO 加到锥形瓶中, 室温下连续搅拌 7 小时后停止。静置沉清后取上层清液测定其电导率。

(2) K_2CO_3 /PPDME/DMSO 体系 将 0.01mol K_2CO_3 , 0.035mol PPDME 及 30ml 干燥 DMSO 加到锥形瓶中, 室温下连续反应 7 小时后停止。处理同前, 取样测定其电导率。

(3) K_2CO_3 /DCFL/DMSO 体系 同(2)基本相同, 以 DCFL 代替 PPDME。

与上述三个体系类似, 再以无水 Na_2CO_3 代替无水 K_2CO_3 , 分别测定三个 Na_2CO_3 体系的电导率。

4. ^{13}C -NMR 分析不同成盐条件下的缩合反应

在同样反应条件下分别于 K_2CO_3 或 KOH 体系中制备酚酞盐。成盐反应进行到一定时间后取样直接进行 ^{13}C -NMR 分析; 然后再向其中补加少量高活性的 4, 4'-二氟二苯砜(DFDPS), 并将该反应管置于 80℃ 水浴中反应 2 小时。再次进行 ^{13}C -NMR 分析。使用日本 JEOL FX100 型核磁共振谱仪, 室温记谱。

结 果 与 讨 论

对不同碱性条件下制备的酚酞盐的结构分析已经表明^[8], 弱碱 K_2CO_3 体系中主要形成内酯结构酚酞盐而强碱 KOH 体系中则主要形成酞式结构的酚酞盐, 即两种酚酞盐的结构完全不同。这里我们拟用 ^{13}C -NMR 方法对不同结构的酚酞盐与活性双卤砜的缩合反应行为做进一步的研究。

由酚酞的结构可知, 其中存在 12 种不同化学环境的碳原子。相应地其 ^{13}C -NMR 谱上应有 12 个碳原子的化学位移讯号。其中的 6 个是源于季碳原子 ($C-1/1'$, $C-4/4'$, $C-$

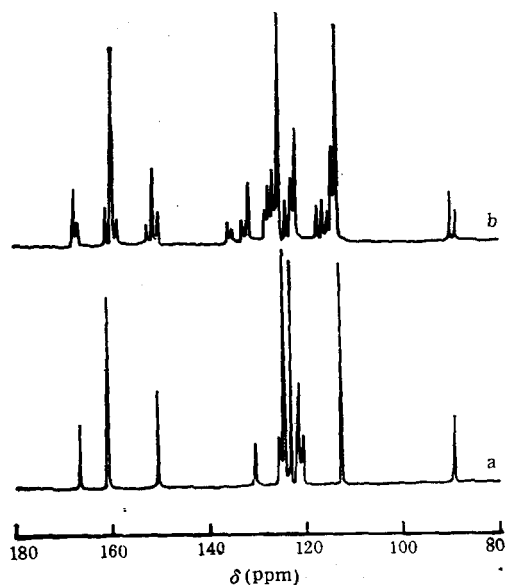


图1 PP/K₂CO₃/DFDPS 体系反应前后的 ¹³C-NMR 谱
a. PP/K₂CO₃/DMSO; b. PP/K₂CO₃/DMSO + DFDPS

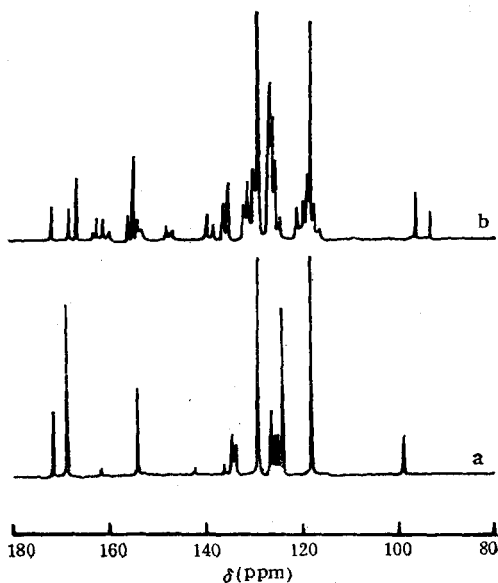


图2 PP/KOH/DFDPS 体系反应前后的 ¹³C-NMR 谱
a. PP/KOH/DMSO; b. PP/KOH/DMSO + DFDPS

5, C-10, C-11 及 C-12)。而 C-11 C-12 和 C-4/4' 三个碳原子的化学位移受酚酞结构变化的影响最大。^[8] 因此, 我们讨论酚酞盐在缩合反应过程中的反应行为时也主要依据这三个碳原子化学位移的变化。

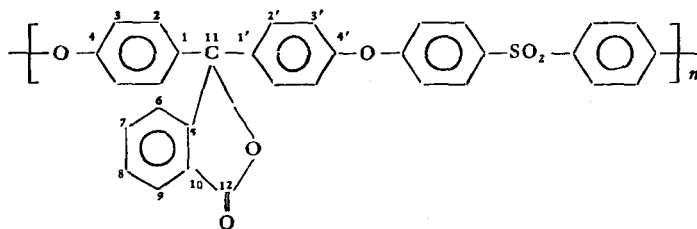


图 1.a 是由 PP/K₂CO₃/DMSO 体系制得的酚酞盐直接取样测定的 ¹³C-NMR 谱; 而图 1.b 是上述酚酞盐体系中加入适量高活性的 DFDPS 反应一段时间后再记录的 ¹³C-NMR 谱。根据作者前部分工作结果^[8], 图 1.a 谱中 $\delta_{93.03}$ 及 $\delta_{169.34}$ 可分别归属为内酯式酚酞盐中 C-11 和 C-12 的特征化学位移。说明在 K₂CO₃ 体系中形成的酚酞盐主要都是以内酯式结构存在的; 当体系中加入 DFDPS 后, 如图 1.b 所示, 从 $\delta_{90.67} \sim \delta_{91.67}$, $\delta_{151.39} \sim \delta_{153.44}$ 及 $\delta_{168.16} \sim \delta_{168.55}$ 等特征化学位移出现的多重劈裂现象, 可视为体系中存在不同序列长度的酚酞/芳醚链节。这不仅说明酚酞盐与 DFDPS 的缩合反应的确发生了, 还说明该缩合反应速度也是比较快的。并且 ¹³C-NMR 分析还表明在缩合反应过程中内酯式酚酞盐的结构并未发生变化。

图 2.a 为在强碱 KOH 体系中制备的酚酞盐的 ¹³C-NMR 谱。同样, 图 2.b 谱是加入 DFDPS 后所记录的 ¹³C-NMR 谱。可以看出, 这时 C-11、C-12 化学位移出现在 $\delta_{98.97}$ 和 $\delta_{170.37}$ 处, 这是醌式酚酞盐的特征化学位移^[8,10]。也就是说在强碱条件下生成的酚

酞盐主要是以酞式结构存在的。当体系中引入适量的 DFDPS 后相应的特征化学位移同样出现了多重劈裂, 表明发生了缩合反应。值得注意的是此时 C-11 的化学位移由原来的 $\delta_{98.97}$ 迁移到 $\delta_{91.84} \sim \delta_{94.86}$, 后者是典型的内酯型酞酐链节 C-11 的特征化学位移。由此说明该反应产物中的酞酐链节是以内酯式结构存在的而不是原来的酞式结构。换言之, 在强碱性条件下生成的酞式酞酐盐是可以经过互变异构, 再以内酯双酞盐形式继续参加缩合反应的。这与我们用 UV-Vis 光谱方法对弱碱 K_2CO_3 体系中生成的少量酞式盐的反应行为的研究结果是一致的。此外, 与图 1.b 相比, 我们发现在图 2.b 中 $\delta_{145.16} \sim \delta_{146.13}$ 处仍有一些小峰存在, 这些讯号是芳氟端基存在的特征讯号。说明在强碱体系中, 虽然酞式酞酐盐的异构化可使其参与同 DFDPS 的缩合反应, 但其反应速度却受到一定的影响而明显低于弱碱 K_2CO_3 体系中直接发生的缩合反应。我们认为, 这可能是由于强碱体系中尽管异构化生成的部分内酯式酞酐盐可以很快地同 DFDPS 反应, 但由于体系的强碱性, 使酞式酞酐盐向内酯式酞酐盐进一步异构化这一动态过程逐渐受到抑制, 最后致使整个反应难于趋于完全, 而影响聚合产物最终的分子量。

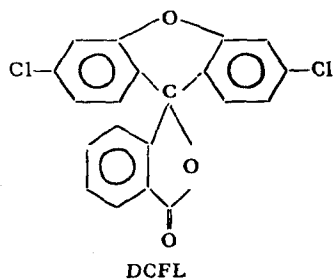
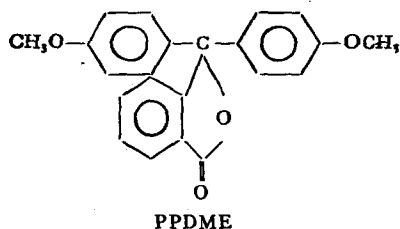
比较上述两种碱性条件下酞酐盐的反应行为, 可以看出体系中内酯式结构酞酐盐的存在是决定其聚合反应速度的关键。由此我们可这样推论: 任何影响内酯式酞酐盐形成或抑制开环酞酐盐向内酯式结构转化的因素都将对酞酐的进一步聚合反应产生严重的影响。为了验证这一推论, 我们又对一系列碱性条件下 PP/DCDPS 或 PP/DFDPS 体系的聚合反应行为进行了系统的研究, 其结果列于表 1 之中。很明显, 在 K_2CO_3 存在下, 不管聚合反应如何实施, 即无论是经“一步法”途径(成盐、聚合同时进行, 如表 1 中的反应 1), 还是在“二步法”中(先成盐再聚合, 如表 1 中的反应 2), 其聚合反应都是十分容易进行并可得到高分子量的聚合物。在 K_2CO_3 水溶液存在下, 如表 1 中的反应 3, 因 K_2CO_3 的水解可使体系中 OH^- 离子浓度增大, 导致了体系中酞式盐含量的相对增加, 其聚合反应速

表 1 不同碱性条件下 PP/DCDPS/TMSO₂ 聚合反应

编号	反应体系	组成(摩尔比)	反应温度(°C)	反应时间(小时)	比浓粘度(dL/g)
1	PP/DCDPS/ K_2CO_3	1:1:1.1	220	4	0.92
2	PP/ K_2CO_3 + DCDPS	1:1.1:1	145 220	4 5.5	 0.86
3	PP/DCDPS/ K_2CO_3 + 5mlH ₂ O	1:1:1.1	220	10	0.53
4	PP/DCDPS/ K_2CO_3	1:1:1.1	175 +220	9 2.5	0.11 1.02
5	PP/DCDPS/KOH	1:1:2.1	220	15	0.09
6	PP/DCDPS/ Na_2CO_3 + 5mlH ₂ O	1:1:1.3	220	30	0.11
7	PP/DFDPS/ K_2CO_3	1:1:1.3	200	0.5	1.27
8	PP/DFDPS/ Na_2CO_3	1:1:1.3	220	10	0.40
9	PP/DCDPS/ K_2CO_3 / Na_2CO_3	1:1:0.7:0.5	220	11	0.89
10	PP/DCDPS/ K_2CO_3 /KOH	1:1:1:0.7	220	8	0.79
11	PP/DCDPS/ $CaCO_3$ / K_2CO_3	1:1:1:0.2	220	6	no reac
12	PP/DCDPS/ $CaCO_3$ / K_2CO_3	1:1:0.2:1	220	7.5	0.89
13	PP/DCDPS/ K_2CO_3 / $CuCO_3$, Cu(OH) ₂	1:1:1.3:0.1	220	11	0.32
14	PP/DCDPS/ K_2CO_3 /KOAc	1:1:1:1	220	9	0.23

度也相应降低,但由于该体系毕竟是呈弱碱性的,所以只要足够的反应时间仍能得到较高分子量的聚合物。相反,如果在强碱性条件下,无论使用固体 KOH 还是使用 KOH 水溶液,都很难得到较高分子量产物,如反应 5。另一方面,当使用含 K_2CO_3 的复合碱时,若其中的 K^+ 离子含量不足以使酚酞完全形成酚钾盐,其聚合反应仍难以进行。比较表 1 中反应 7 和反应 8,还可以看出 PP/DCDPS 的聚合反应对金属离子亦有一定的选择性, K^+ 离子的存在更有利于聚合反应的进行。需要特别指出,在反应 13 中我们使用了含碱式碳酸铜, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 \cdot nH_2O$, 的复合碱。据报道^[22]铜盐对酚盐具有一定的氧化作用。所以我们选用此碱以便更进一步讨论酚酞盐结构变化对其反应行为的影响。结果表明,虽然该复合碱中的 K_2CO_3 含量足以保证酚酞成盐完全,但实际上聚合反应并不完全,只能得到较低分子量的产物,且呈棕黑色。我们认为在这个反应过程中确有较严重的酚盐氧化反应发生。这样体系中酚盐的含量相对降低,破坏了缩聚反应所要求的严格计量关系,也就限制了分子链的进一步增长。

另外,我们还通过模型反应试图对酚酞与 K_2CO_3 的相互作用的本质做进一步的了解。模型化合物酚酞二甲醚 (PPDME) 及二氯代荧光素 (DCFL) 的结构如下:



很显然,尽管 PPDME 与 DCFL 分子内都含有相同的五员内酯型 Cardo 侧基,但二者的空间结构却有很大的差别。在 DCFL 中,两个氯苯环平面与 Cardo 侧基平面基本上是相互垂直的;而在 PPDME 中,甲醚苯环平面可与 Cardo 侧基平面形成一定的平面夹角。我们认为,可能正是这种平面夹角的存在使 Cardo 环上氧的 p 电子及甲醚苯环上的 p 电子通过协同作用而与

K_2CO_3 形成一种中间络合物,如图 3 所示。这种络合物的生成有利于 K_2CO_3 在非水体系

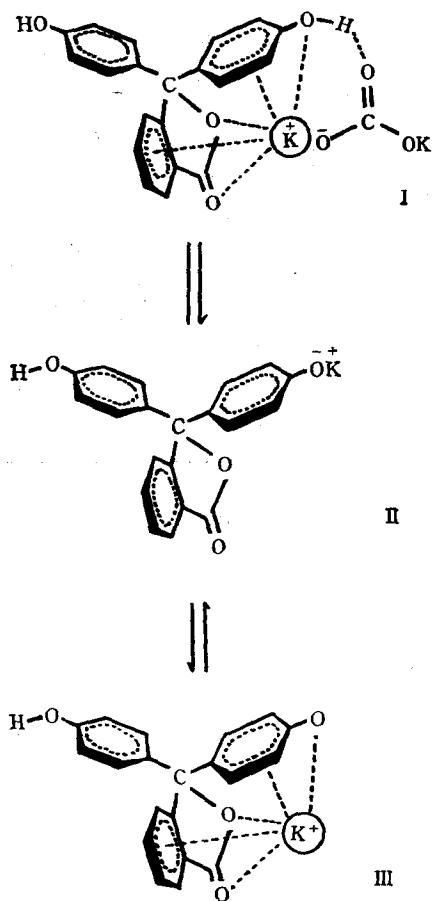


图 3 酚酞型 Cardo 双酚分子内络合成盐及 K^+ 离子转移过程示意图

表 2 模型化合物对碳酸盐溶解/解离的影响

电导率 ($\mu\text{v}/\text{cm}$) 体系 \ 模型物	—	PPDME	DCFL
DMSO	0.36	0.70	1.20
DMSO/ K_2CO_3	1.82	26.20	3.90
DMSO/ Na_2CO_3	0.94	10.90	1.90

中的溶解与解离,对于酚酞则就能加速其成盐反应了。但在 DCFL 中则难以形成类似的络合物。基于这种考虑,我们测量了固体 K_2CO_3 或 Na_2CO_3 在极性非质子溶剂中的溶解/解离程度以及两种不同类型模型物存在下对这种溶解/解离行为的影响,如表 2 所示。可见 PPDME 的确对 K_2CO_3 或 Na_2CO_3 在 DMSO 中的溶解/解离具有明显的促进作用,而 DCFL 则基本上不具备这种作用。此外,表 2 中的结果同时也表明这种络合作用对金属离子确有一定的选择性。

总之,通过对酚酞型聚芳醚砜聚合反应的系列研究,我们对 K_2CO_3 存在下酚酞参与亲核缩聚反应的反应机理又有了更深入的认识: 酚酞中 Cardo 侧基的存在赋予了酚酞分子特殊的空间结构,使之可通过其中五员内酯 Cardo 侧基及苯酚环上 P 电子的协同作用与固体 K_2CO_3 进行络合,如图 3.I 所示,从而大大加快了其成盐反应速度;另一方面,由于在 K_2CO_3 存在下生成的酚酞盐具有稳定的内酯式结构,如图 3.II, 所以它还能通过分子内或分子间的 K^+ 离子的络合转移,使相应的酚氧负离子更加“裸露”,如图 3.III 所示,从而进一步增加其亲核反应能力。

参 考 文 献

- [1] Maiti, S. and Mandal, B. K., *Prog. Polym. Sci.*, **1986**, 12, 111.
- [2] Kricheldorf, H.R., and Bier, G., *Polymer*, **1984**, 25, 1151.
- [3] Kellman, R., *ACS Symp.*, **1987**, 326, 128.
- [4] Brunnelle, D., *ACS Symp.*, **1987**, 326, 38.
- [5] 刘克静、张海春,中国专利, CN85101721, **1985**.
- [6] 金晓明、刘克静,高分子学报, **1988**, 3, 237.
- [7] 金晓明、王佛松、刘克静,应用化学, **1989**, 6(1), 30.
- [8] 金晓明、王佛松、刘克静,有机化学, **1991**, 待发表.
- [9] 金晓明、王佛松、刘克静,分析化学, **1991**, 19(4), 381.
- [10] Berger, S., *Tetrahedron*, **1981**, 37, 1607.
- [11] Underwood, Jr., H. W., and Barker, G. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1930**, 52, 4082.
- [12] 浦上忠,化学工業(日), **1987**, 38(8), 77.

PHENOLPHTHALEIN POLYARYL ETHER SULFONES (VII): A STUDY ON THE POLYCONDENSATION MECHANISM OF PP/DCDPS VIA A POTASSIUM CARBONATE PROCESS

JIN Xiaoming, WANG Fosong and LIU Kejing

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

ABSTRACT

Several experiments were designed to reveal the reaction mechanism of phenolphthalein during its condensing with DCDPS in presence of potassium carbonate. The results show that the special stereo-structure derived from phenolphthalein's cardo group and its phenol rings makes it possible to form an intermediate complex between the solid potassium carbonate and phenolphthalein, which was proved to be benificial to the solvation of solid potassium carbonate, the formation of the phenoxide, and to the further nucleophilic substitution reaction. It is also confirmed that the phenoxides' structures formed in potassium carbonate system are different from that formed in potassium hydroxide system. Based on our series experimental results, a new reaction mechanism was proposed.

Key words Phenolphthalein, Polyarylethersulfone, Polycondensation, Mechanism, K_2CO_3 /DMSO process