

六氟双酚 A 环状聚酯二聚体的开环聚合与表征

郭庆中,刘 闯,陆 慧,胡双锋

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:采用界面缩聚反应,“假高稀”条件下,以六氟双酚 A 和邻苯二甲酰氯为单体,十六烷基三甲基溴化铵为相转移催化剂,合成了一种新型结构的芳香环状聚酯二聚体,利用 MALDI-TOF-MS, NMR, FTIR, DSC 等手段对其结构进行了表征. 环状聚酯二聚体在阴离子引发剂苯甲酸钠的存在下,成功进行了熔融开环聚合,得到了线性高分子量的聚酯,其 T_g 为 162.4 °C, 5% 热失重温度为 384 °C. 对环状聚酯熔融开环聚合过程的流变行为进行监测,结果表明,在开环聚合的引发阶段,熔融体的粘度低于 10 Pa·s 且增长缓慢,超过引发阶段,粘度快速增长.

关键词:芳香环状聚酯; MALDI-TOF 质谱; 开环聚合

中图分类号: O631

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2011.07.012

在高性能聚合物领域中,为了改进聚合物的热稳定性、溶解性和降低聚合物的颜色,一种行之有效的方法是将卤族元素,尤其是氟元素引入到聚合物链中,制备含氟的高性能聚合物^[1-2]. 这类聚合物结合了含氟聚合物和高性能聚合物材料在性能上的优点,具有机械强度高、耐高温、颜色浅等优点,广泛应用于国防工业及其它高新技术领域中^[3-4]. 但是这类聚合物具有高的熔融温度且熔体粘度高,极大限制了其在微加工成型、先进复合材料、耐高温黏胶剂等领域的应用. 而先合成低熔融粘度的芳香环状齐聚物,再经由开环聚合制备聚合物,不仅满足该类树脂的高性能,而且完全可以克服加工中粘度高的缺点^[5-6]. 因此,自芳香环状聚碳酸酯成功开发之后,发展高性能树脂的环状预聚体受到科研工作者的广泛关注^[7-9],而通过环状预聚体的开环聚合制备含氟的高性能聚合物的报道较少^[5]. 本研究采用“假高稀”条件下,选择邻苯二甲酰氯与六氟双酚 A 为单体,通过界面缩聚反应,合成芳香环状聚酯二聚体,并探讨其阴离子开环聚合制备含氟的芳香聚酯,以期通过开环聚合扩展这类优良材料的应用领域.

1 实验部分

1.1 六氟双酚 A 环状聚酯二聚体的合成与开环聚合

1.1.1 环状聚酯二聚体的合成

将 2.027 g

(10 mmol) 邻苯二甲酰氯和 3.363 g (10 mmol) 六氟双酚 A 分别配成 50 mL 的二氯甲烷和氢氧化钠水溶液 (NaOH 与六氟双酚 A 的摩尔比为 2:1), 分别置于两支恒压漏斗中. 室温下, 8 h 内将反应溶液等速、缓慢地滴加到置有 200 mL 二氯甲烷, 40 mL 蒸馏水和 0.2 g 十六烷基三甲基溴化铵的快速搅拌的 500 mL 三颈瓶中, 滴加完毕后继续搅拌 1 h, 使反应完全. 静置、分液取有机相, 用蒸馏水洗至中性, 蒸干有机相得白色粉末. 以 1,2-二氯乙烷为溶剂, 重结晶, 得无色针状晶体 2.52 g, 产率为 54.1%.

T_m : 306.2 °C (DSC 测定); IR (KBr): 1748.2, 1734.8, 1600.9, 1505.7 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3): 8.02 (m, Ha), 7.74 (m, Hb), 7.46 (d, Hd), 7.29 (d, Hc).

1.1.2 环状聚酯二聚体的开环聚合 称取一定量的引发剂苯甲酸钠和环状聚酯二聚体, 其摩尔比为 0.01, 溶解于少量的二氯甲烷中, 将二氯甲烷蒸干, 聚合样品放入真空烘箱中 100 °C 干燥 24 h. 将聚合样品放入 DSC 测试仪中, 升温至 310 °C, 恒温放置 40 min, 使其熔融开环聚合. 冷却至室温, 得到的聚合产物为浅灰色.

1.1.3 环状聚酯二聚体的开环聚合中流变行为 充分混合苯甲酸钠和环状二聚体, 其摩尔比为 0.01, 室温下将得到的粉末压成厚度为 0.3 mm, 直径为 25 mm 的圆片. 流变行为的测定是在

型号为 Physica MCR300 的流变仪上进行,使用标准直径为 25 mm 的平板,平板间距为 0.2 mm. 在氮气氛剪切速率为 0.05 S^{-1} 和 310°C , 记录开环聚合中的粘度随时间的变化曲线.

1.2 仪器与试剂

邻苯二甲酰氯,使用前减压蒸馏;其它试剂均为分析纯,市售直接使用. 红外分析在 BIO-RAD FTS-7 谱仪上测定,样品为 KBr 压片. ^1H -NMR 用 AV300 核磁共振谱仪测定,观测频率为 300 MHz. 质谱实验在 BIFLEX 激光解吸电离飞行时间质谱仪(Bruker 公司)上完成,以 1,8,9-蒽三酚为基质,无阳离子添加剂, N_2 激光源,激光波长为 337 nm,离子检测电压为 -4.75 kV ,基质、样品的质量比约为 20:1,以正离子线性方式收集记录谱图. 热分析在 Perkin-Elmer 7 热分析仪上完成,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$. 流变行为测定的实验在 Physics MCR-300 型流变仪上完成.

2 结果与讨论

2.1 “假高稀”条件下合成环状聚酯二聚体

在高聚物的合成反应中,成环反应与分子链增长反应是一对竞争反应. 成环反应由动力学控制,单体的浓度至关重要,在单体浓度极稀的高稀释条件下,分子内碰撞的机会明显高于分子间碰撞的机会,可选择性地合成环状齐聚物并最大限度地抑制线性聚合物的生成. 但是在高稀释条件下,必然带来耗费大量溶剂这个难题. 因此,一种重要的合成技术——“假高稀”技术(pseudo high dilution),被应用到环状齐聚物的合成之中. 该技术利用成环反应为不可逆反应,将反应物配成较浓的溶液,缓慢滴加到反应体系中,随着环状齐聚物的不断生成,使反应物的未反应端基一直保持在极低的浓度,故可高选择性地合成环状齐聚物并避免使用大量溶剂.

本工作中,采用结构利于成环的邻苯二甲酰氯为原料,与六氟双酚 A 反应,在“假高稀”条件下,以十六烷基三甲基溴化铵为相转移催化剂,通过界面缩聚反应制备了芳香环状聚酯(图 1). “假高稀”条件是通过缓慢滴加单体到含相转移催化剂的大量溶剂中实现的. 产物由一系列聚合度不同的环状预聚物组成,进一步利用环状二聚体与其它环状产物溶解性能之间的差异,通过重结晶,得到了纯净的环状二聚体.

2.2 环状聚酯二聚体的结构表征

图 2 为环状聚酯二聚体的核磁氢谱,从环状二聚体的结构式可见,a, b 位各有 4 个等同氢,c,

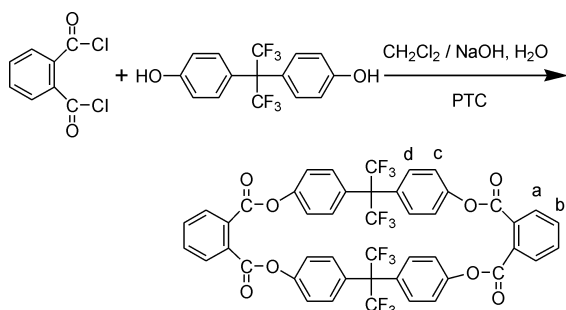


图 1 六氟双酚 A 环状聚酯二聚体的合成路线与结构

Fig. 1 Synthetic route and structure of cyclic aryl ester dimer

d 位各有 8 个等同氢. 根据积分面积,结合羰基和醚键的取代基效应,吸电子基产生去屏蔽效应,导致化学位移向低场移动,因此,谱峰归属如图所示. 二聚体的核磁氢谱没有发现端基的讯号峰,支持得到的产物为环状产物. 产物结构的环状本质最直接的证据来自激光质谱谱图. 图 3 是环状二聚体的激光质谱,1,8,9-蒽三酚为基质,谱图清晰,信噪比高. 从图中可以清晰看到,谱峰 m/z 为 934.7 对应为环状二聚体的质子化分子离子峰 $[\text{Mn}+\text{H}]^+$,其理论值为 933.7,理论计算值与实测值吻合,说明界面缩聚反应得到的产物为环状聚酯二聚体.

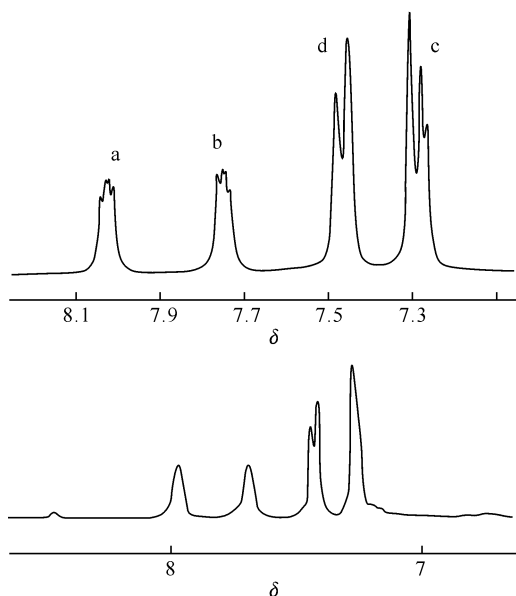


图 2 环状二聚体(上)和开环聚合产物(下)的 ^1H NMR 谱图; CDCl_3 为溶剂

Fig. 2 ^1H NMR spectra of cyclic dimer (top) and the product obtained by ROP(bottom), CDCl_3 as solvent

环状聚酯二聚体的 DSC 曲线中具有尖锐的熔融峰,其熔点为 306.2°C ,其 5% 热失重温度为 356°C ,说明环状二聚体有良好的热稳定性,同时,这为熔融开环聚合反应提供了近 50°C 的聚合窗口.

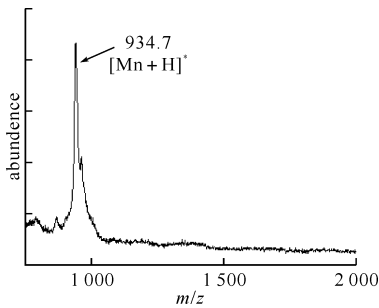


图 3 环状二聚体的激光质谱,1,8,9-蒽三酚为基质
Fig. 3 Positive ion MALDI-TOF-MS spectrum of cyclic dimer. The data were acquired in the reflection mode using 1,8,9-anthracenetriol as matrix

2.3 环状聚酯二聚体的开环聚合

环状聚酯二聚体具有较大的环尺寸而缺乏环张力,所以开环聚合中的反应热较小,属于一类熵驱动的开环聚合反应^[7]. 在 310 ℃,环状二聚体在 1.0% 苯甲酸钠引发下,进行阴离子熔融开环聚合,得到的聚合产物为浅灰色,可以溶于 CHCl₃, THF 等弱极性溶剂,其比浓粘度为 0.34 dL/g,[0.5% 的 THF 溶液,(25±0.1) ℃],而在该条件下的环状二聚体的比浓粘度为 0.04 dL/g,表明开环聚合制得的产物为高分子量的聚合物. 图 2(下)给出了开环聚合产物的核磁氢谱谱图,与二聚体对比可知,高聚物的信号略向高场移动,且未观察到端基的特征峰.

图 4 为开环聚合产物的 DSC 曲线,具有明显的玻璃化转变峰, T_g 为 162.4 ℃,继续升温,无熔融峰,说明二聚体的开环聚合产物为无定形材料. 其 5% 热失重温度为 384 ℃,高于对应的双酚 A 型聚酯的 372 ℃;产物的颜色为浅灰色,而文献所报道的双酚 A 型聚酯为黄色,这说明在聚合物中引入氟原子,可以有效地提高聚合物的热稳定性和改善产物的颜色^[10].

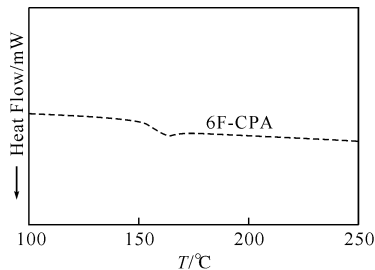


图 4 环状二聚体的开环聚合产物的 DSC 曲线
Fig. 4 DSC curve of the product obtained by ROP of cyclic dimer

树脂的流变行为是任何加工成型或加工设备的研制所要考虑的重要参数,因此,研究环状齐聚物开环聚合中的流变行为是十分必要的,它可以为环状齐聚物在制备复合材料上得到应用提供理

论指导. 由于环状齐聚物具有很低的粘度,因此为了避免测试过程中,流变仪的平板打滑,而选择低的剪切速率.

图 5 给出了剪切速率为 0.05 S⁻¹, 310 ℃ 下,环状聚酯二聚体及二聚体在引发剂存在下开环聚合的流变行为曲线. 从图中可以得出,环状二聚体的熔融粘度为 2.0 Pa·S,而且,在测试时间内,粘度保持不变,表明在无引发剂的条件下,环状二聚体具有很高的热稳定性,不能进行熔融开环聚合. 当存在引发剂苯甲酸钠时,环状二聚体进行熔融开环聚合. 从开环聚合过程中流变行为曲线可以看出,其粘度变化分为两个阶段:第一阶段,粘度增长缓慢,粘度小于 10 Pa·S,在此称之为引发阶段,引发阶段的粘度变化曲线见图 5 中的插图. 第二阶段,粘度快速增长. 引发阶段熔融体具有低的粘度且粘度增长缓慢,这主要是两方面的原因造成的^[6]:**a.** 熔融体中低粘度的环状齐聚物仍存在较高的含量,齐聚物在线性分子链间起润滑剂作用,可以降低熔融体的粘度.**b.** 开环聚合初期,生成的线性聚合物的分子量低于分子链发生缠结的临界分子量 M_w^* ,线性聚合物间未发生缠结,而表现为低粘度. 随着开环聚合的进行,线性物的分子量进一步增长,当分子量超过 M_w^* ,分子链间发生缠结,粘度呈快速增长. 开环聚合初期熔融体具有低的粘度,且该反应把低分子量的环状齐聚物转化成高分子量聚合物而不形成任何副产物,这些特点使得开环聚合原位制备纤维增强的复合材料时,基体树脂与增强的无机纤维可以充分浸渍,且在成型过程中使气泡的形成降低至最小程度,这在复合材料的制备中具有重要意义;而且开环聚合中的流变行为的确定,有望为加工成型设计提供理论指导.

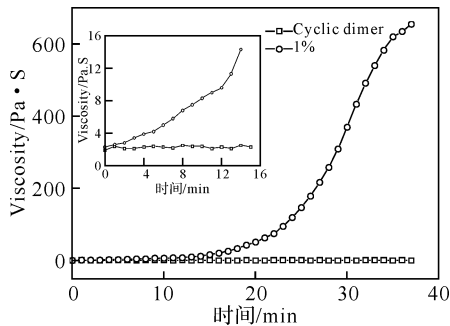


图 5 聚酯二聚体和熔融开环聚合的流变曲线,温度:310 ℃
Fig. 5 Viscosity profiles for cyclic dimer and the melt ROP of cyclic dimer in the presence of sodium benzoate (1%) as initiator at 310 ℃

3 结 语

采用界面缩聚反应,“假高稀”条件下,以六氟双酚 A 和邻苯二甲酰氯为单体,合成了一种芳香环状聚酯二聚体,利用 MALDI-TOF-MS, NMR, FTIR, DSC 等手段对其结构进行了表征. 环状聚酯二聚体在阴离子引发剂苯甲酸钠的存在下,成功进行了熔融开环聚合,得到了含氟的高性能聚酯材料,其 T_g 为 162.4 °C,比浓粘度为 0.34 dL/g,5% 热失重温度为 384 °C. 对环状聚酯熔融开环聚合过程的流变行为进行监测,结果表明,在开环聚合的引发阶段,熔融体的粘度低于 10 Pa·s 且增长缓慢,超过引发阶段,粘度快速增长.

参考文献:

- [1] Goodwin A A, Mercer F W, McKenzie M T. Thermal behavior of fluorinated aromatic polyethers and poly (ether ketone) s [J]. *Macromolecules*, 1997, 30: 2767 - 2774.
- [2] Sysel P, Sochurek M, Holler P. Some aspects of preparation of fluorine - containing polyimides [J]. *Polymer*, 1998, 39: 4751 - 4755.
- [3] Okamoto K, Fujii M, Okamoto S, et al. Gas permeation properties of poly (ether imide) segmented copolymers [J]. *Macromolecules*, 1995, 28: 6950 - 6956.
- [4] Mercer F W, Fone M M, Reddy V N, et al. Synthesis and characterization of fluorinated polyetherketones

prepared from decafluorobenzophenone [J]. 1997, *Polymer*, 38: 1989 - 1995.

- [5] Qi Y H, Song N H, Chen T L, et al. Novel macrocyclic precursors of polyaryl ether ketone (sulfone) containing hexa - fluoroisopropylidene units; synthesis, characterization and polymerization [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2000, 8: 840 - 845.
- [6] Guo Q Z, Wang H H, Wu J Y, et al. Synthesis and ring - opening polymerization of macrocyclic aryl ketone oligomers [J]. *Polym Adv Technol*, 2010, 21: 290 - 295.
- [7] Brunelle D J, Boden E P, Shannon T G. Remarkably selective formation of macrocyclic aromatic carbonates - versatile new intermediates for the synthesis of aromatic polycarbonates [J]. *J Am Chem Soc*, 1990, 112(6): 2399 - 2402.
- [8] 郭庆中,肖颖,刘闯. MALDI - TOF 质谱表征芳香环状聚酮低聚物及其组分分布 [J]. *武汉工程大学学报*, 2011, 33(5): 5 - 7.
- [9] Zolotukhin M G, Colquhoun H M, Sestiaa L G, et al. Formation of crystalline macrocyclic phases during electrophilic precipitation - polycondensation synthesis of poly (arylene ether ketone) s [J]. *Polymer*, 2004, 45: 783 - 790.
- [10] Jiang H Y, Chen T L, Xu J P. Efficient synthesis and facile polymerization of some cyclic bisphenol o-phthalates [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 1997, 18(5): 401 - 409.

Characterization and ring - opening polymerization of cyclic aryl ester dimer containing hexafluoroisopropylidene unit

GUO Qing - zhong, LIU Chuang, LU Hui, HU Shuang - feng

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Under pseudo - high dilution conditions, a kind of cyclic aryl ester dimer has been synthesized from phthaloyl dichloride and 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphenol via interfacial polycondensation reaction. Detailed structural characterization of the cyclic dimer confirmed the cyclic nature by a combination of MALDI - TOF - MS, IR and ^1H NMR analyses. The cyclic dimer readily undergoes anionic ring - opening polymerization in the melt by using sodium benzoate as the initiator, producing linear, high molecular weight polyester with T_g of 162.4 °C and excellent thermal stability. Moreover, the isothermal chemorheology of the ring - opening polymerization of cyclic dimer is also investigated. The results show that the shear viscosity of the molten reactive mixture increases slowly and is lower than 10 Pa·s at a constant shear rate of 0.05 S^{-1} in the initial stage of ring - opening polymerization and the viscosity increases dramatically after the initial stage.

Key words: cyclic aryl ester dimer; MALDI - TOF - MS; ring - opening polymerization

本文编辑: 龚晓宁