

以1,4-二氯甲氧基丁烷为氯甲基化试剂制备 线型氯甲基化酚酞聚芳醚砜

贾宝珠^{a,b} 王红华^a 周光远^{a*} 崔善子^{b*}

(^a中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022; ^b长春工业大学化学工程学院 长春 130012)

摘要 采用1,4-二氯甲氧基丁烷(BCMB)为氯甲基化试剂,在Lewis酸ZnO/1,1,2-三氯乙烷的均相反应体系中高效的进行了酚酞聚芳醚砜(PES-C)的氯甲基化,观察了溶剂和催化剂等因素对氯甲基化反应的影响,得到了PES-C氯甲基化的最佳条件。由¹H NMR方法表征了氯甲基化的酚酞聚芳醚砜(CMPES-C)的结构及氯甲基化程度($\chi_{\text{CH}_2\text{Cl}}$)。实验结果表明,BCMB完全可以替代氯甲醚,在相似的反应条件下对PES-C树脂进行有效的氯甲基化改性,ZnO/1,1,2-三氯乙烷体系在温和的反应条件下可制得适度的($\chi_{\text{CH}_2\text{Cl}}$ 为0.2~0.6)且完全线型结构的CMPES-C。

关键词 二氯甲氧基丁烷,氯甲基化改性,酚酞聚芳醚砜

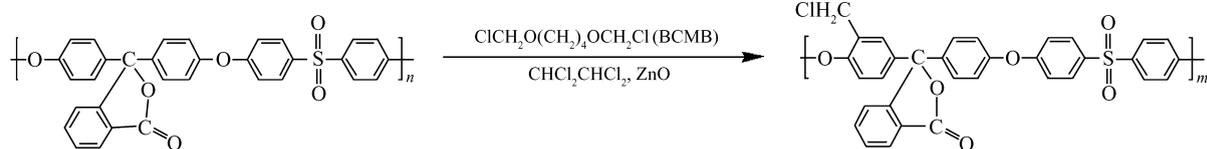
中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2011)12-1360-04

DOI:10.3724/SP.J.1095.2011.00035

酚酞聚芳醚砜(PES-C)是一种性能优异的聚芳砜树脂^[1], T_g 约为260℃。除了作为高性能耐热工程塑料之外,由于PES-C在许多有机溶剂(如DMF、DMAc和NMP等)中具有良好的溶解性及成膜性,因此用作功能膜材料成为它的另一个重要的应用领域。文献[2]报道,用PES-C制备的超滤膜与双酚A聚砜超滤膜相比,具有更高的纯水通量及机械强度,与其它聚砜类材料一样,可通过改性等制备荷电膜还可扩大PES-C的应用领域。其中利用聚砜的适度氯甲基化及季铵盐化改性(氯甲基化程度<1.0)始终是人们关注的课题^[3-6]。聚砜树脂包括PES-C及含二氮杂萘联苯结构的聚芳醚砜(PPES)的氯甲基化改性研究,自上世纪70~80年代以来已有大量报道。人们已经对聚(芳)砜氯甲基化反应机理、溶剂/催化剂反应体系、反应条件及氯甲基化聚(芳)砜的结构进行了系统的研究。但氯甲基化试剂大多仍沿用传统的氯甲醚。早在上世纪70~80年代,Daly等^[7]就已经报道了用1-氯甲基-4-氯丁烷和1,4-双氯甲氧基丁烷等来替代氯甲醚。由于对氯甲醚的毒性及致癌性危险已引起国外的重视,直到2007年在国内才有采用1,4-二氯甲氧基丁烷(BCMB)做氯甲基化试剂制备线型氯甲基化聚苯乙烯的报道^[8],尚未见将其用于聚(芳)醚砜材料的氯甲基化改性的报道,本文报道用BCMB代替氯甲醚在均相体系中对PES-C的氯甲基改性的初步实验结果。PES-C的氯甲基化反应路线如Scheme 1所示。



Scheme 1 Chloromethylation route of PES-C

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Advance Bruker 400 MHz 型核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司), CDCl_3 为溶剂,TMS 内标;TGA

2011-01-19 收稿,2011-03-08 修回

吉林省科技发展重大项目(20106017)

通讯联系人:崔善子,教授;Tel/Fax:0431-85716462;E-mail:cui-shan-zi@163.com;研究方向:高分子材料的老化

共同通讯联系人:周光远,研究员;Tel/Fax:0431-85262204;E-mail:gyzhou@ciac.jl.cn;研究方向:可控聚合反应,生物基聚酯合成

Q500 型热重量分析仪(美国 TA 仪器公司)。

PES-C(徐州工程塑料厂, $\eta_{sp/c} = 0.67$), BCMB(自制), 1,1,2,2-四氯乙烷, 1,1,2-三氯乙烷, 氧化锌, 甲醇, 丁二醇, 甲醛溶液(36% ~ 37%), 三氯化磷(PCl_3)等, 以上试剂均为分析纯。

1.2 BCMB 的制备

在装有搅拌器、滴液漏斗及温度计的 250 mL 四口烧瓶中, 加入 1,4-丁二醇和甲醛溶液, 将四口瓶置于冰水浴中。保持温度在 10 ~ 20 °C, 机械搅拌下滴加三氯化磷, 反应 3 h 后将反应混合液转移至分液漏斗中, 静置分层后取有机层用无水硫酸镁干燥, 减压蒸馏收集 500 Pa、120 °C 馏分, 得到高纯度的 BCMB 无色液体, 折光率 $n_D^{15} = 1.4623$, 收率 > 90%。

1.3 线型 CMPES-C 的制备

使用上述自制的 BCMB 为氯甲基化试剂, 将 1.2 g ZnO 加到 15 ~ 25 mL BCMB 中, 室温(28 °C)下搅拌使其充分溶解, 制成溶液(I)。在装有搅拌器、滴液漏斗以及温度计的 250 mL 四口烧瓶中, 将 10.0 g PES-C 溶解于 50 mL 1,1,2,2-四氯乙烷(或 1,1,2-三氯乙烷)中, 室温搅拌 8 h 使其充分溶解成溶液(II)。在搅拌下, 将溶液(I)缓慢滴加到溶液(II)中, 同时控制反应温度。反应一定时间, 结束反应。将混合液倒入甲醇中得白色沉淀, 过滤用大量甲醇洗涤 3 次, 烘干, 得氯甲基化酚酞聚芳醚酮(CMPES-C)。室温下测其 ^1H NMR 谱, 由谱图中相应质子积分值比计算氯甲基化度 $\chi_{\text{CH}_2\text{Cl}-}$ (PEK-C 重复结构单元中氯甲基的平均个数)。

2 结果与讨论

2.1 PES-C 氯甲基化反应条件的确定

分别以 1,1,2,2-四氯乙烷($\text{Cl}_2\text{CHCHCl}_2$) 和 1,1,2-三氯乙烷(Cl_2CHCHCl) 作溶剂, ZnO 作催化剂, BCMB 为氯甲基化试剂, 对 PES-C 进行氯甲基化改性结果列于表 1。

表 1 PES-C 的氯甲基化反应

Table 1 Chloromethylation of PES-C

Conditions of chloromethylation reaction						
Sample	PES-C/ $\text{Cl}_2\text{CHCHCl}_2$ /(g·mL ⁻¹)	$m(\text{ZnO})$ /g	BCMB/%	Temperature/°C	Time/h	$\chi_{\text{CH}_2\text{Cl}-}^*$
1	0.2	1.2	29	60	4	0.203
2	0.2	1.2	29	60	6	0.398
3	0.2	1.2	29	60	14	0.444
4	0.2	1.2	29	80	4	0.442
5	0.2	1.2	29	80	6	0.486
6	0.2	1.2	29	80	14	0.579
Sample	PES-C/ $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ /(g·mL ⁻¹)	$m(\text{ZnO})$ /g	BCMB/%	Temperature/°C	Time/h	$\chi_{\text{CH}_2\text{Cl}-}$
1	0.2	1.2	29	60	4	0.498
2	0.2	1.2	29	60	6	0.559
3	0.2	1.2	29	60	10	0.572
4	0.2	1.2	25	60	4	0.208
5	0.2	1.2	25	60	6	0.225
6	0.2	1.2	25	60	12	0.296
Sample	PES-C/ H_2SO_4 /(g·mL ⁻¹)	Conc. H_2SO_4 /%	BCMB/%	Temperature/°C	Time/h	$\chi_{\text{CH}_2\text{Cl}-}$
1	0.07	96 ~ 98	0.24	10	1	gel
Sample**	PPES/ CHCl_3 /(g·mL ⁻¹)	$m(\text{ZnCl}_2)$ /g	$\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ /%	Temperature/°C	Time/h	$\chi_{\text{CH}_2\text{Cl}-}$
1	0.1	1.5	0.15	30	6	0.011
2	0.1	1.5	0.15	40	6	0.014
3	0.1	1.5	0.15	50	6	0.016

* $\chi_{\text{CH}_2\text{Cl}-}$, average number of $\text{CH}_2\text{Cl}-$ group per repeating unit; ** the data from reference [5].

表 1 数据表明, 在典型的卤代烃/路易斯酸反应体系之中, 可得到适度(氯甲基化程度 < 1.0) 线型 CMPES-C 树脂。在 ZnO 催化剂相同的情况下, 溶剂三氯乙烷比四氯乙烷反应更容易进行; 浓 H_2SO_4 作

溶剂/催化剂体系中,即使在 10 °C 下 60 min 内得到的只是凝胶产物。说明聚(芳)醚砜的氯甲基化反应中反应介质的酸性、极性对氯甲基化反应速度有显著的影响。本研究得到的 PES-C 氯甲基化的最佳条件为 10.0 g PES-C 溶于 50 mL 1,1,2-三氯乙烷中,加入 1.2 g ZnO 催化剂,向体系中滴加 25 mL BCMB 氯甲基化试剂。图 1 给出在此条件下氯甲基化程度 $\chi_{\text{CH}_2\text{Cl}}$ 随反应时间的变化曲线。从图 1 可以看到,在 60 °C 下反应时间在 1 ~ 12 h 范围内可得到 $\chi_{\text{CH}_2\text{Cl}}$ 为 0.3 ~ 0.6 的线型 CMPES-C 产物,通过变化反应温度等可对产物的氯甲基化程度进行调控。

2.2 CMPES-C 的结构和性能

用 ^1H NMR 等方法对 CMPES-C 的结构进行了表征,见图 2,其中 PES-C 的所有质子均为芳香环上的质子处于 δ 7.0 ~ 8.0,而 CMPES-C 除在 δ 7.0 ~ 8.0 的芳香环上的质子吸收峰之外,在 δ 4.525 处出现新的吸收峰,归属为 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 基团的质子共振峰,此共振吸收峰的积分值与氯甲基的反应条件相关,由此不但证明 CMPES-C 中 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 基团的存在,还可以通过 δ 4.525 峰的积分值推算出不同反应条件下所得到的 CMPES-C 的氯甲基化程度($\chi_{\text{CH}_2\text{Cl}}$)。

CMPES-C 与 PEES-C 相比,具有相同的溶解性行为及耐热性,CMPES-C 的 TGA 数据(图 3)表明,它依然保持优异的耐热性及热氧化稳定性。

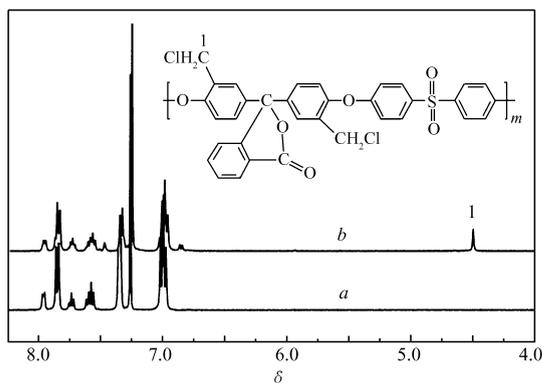


图 2 PES-C(a)和 CMPES-C(b)的 ^1H NMR 谱图

Fig. 2 ^1H NMR spectra of PES-C(a) and CMPES-C(b)

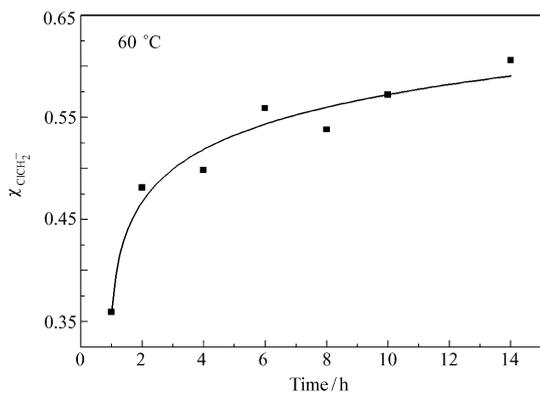


图 1 CMPES-C 的 $\chi_{\text{CH}_2\text{Cl}}$ 值随反应时间的变化

Fig. 1 Change of $\chi_{\text{CH}_2\text{Cl}}$ values for CMPES-C with reaction time

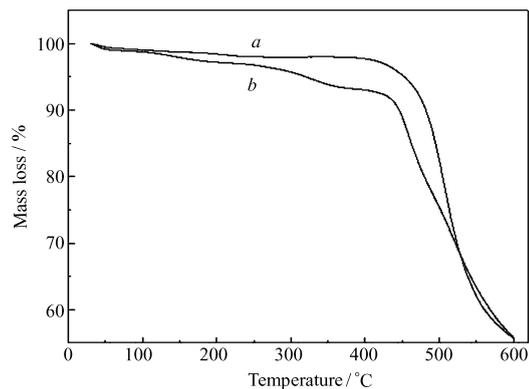


图 3 PES-C(a)和 CMPES-C(b)的 TGA 曲线

Fig. 3 TGA of PES-C(a) and CMPES-C(b)

实验结果表明,BCMB 完全可以替代氯甲醚,在相似的反应条件下对 PES-C 进行有效的氯甲基化,而 BCMB 具有沸点高不易挥发、毒性低和无致癌作用等特点对开拓新的 CMPES-C 制备方法具有参考价值。

参 考 文 献

[1] LIU Kejing, ZHANG Haichun, CHEN Tianlu. One Step Synthesis of Phenophthalein Polyetherketone; CN, 85101721 [P], 1985 (in Chinese).

刘克静, 张海春, 陈天禄. 一步法合成带有酞侧基的聚芳醚砜: 中国, CN85101721 [P], 1985.

[2] LIU Wuyi. High Temperature Membranes for Gas Separation—A New High Temperature Polymer Synthesis, Characterization and Permeability Studies [D]. Changchun: Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 1989 (in Chinese).

刘五一. 高温气体分离膜——新型耐高温聚合物的合成、表征及透气性的研究 [D]. 长春: 中国科学院长春应用化

学研究所,1989.

- [3] HAN Shijing, WU Kaifen, XU Shuguang, *et al.* Studies on Sulfonated Polysulfone UF Membranes[J]. *Membr Sci Technol*, 1989, **9**(4):27-32 (in Chinese).
韩式荆, 吴开芬, 续曙光, 等. 磺化聚砜超滤膜的研究[J]. 膜科学与技术, 1989, **9**(4):27-32.
- [4] ZHANG Shouhai, JIAN Xigao, SU Yi, *et al.* Preparation of Novel Chloromethylated/Quaternized Poly(ethersulfone ketone) Ultrafiltration Membrane[J]. *Technol Water Treat*, 2004, **30**(3):125-127, 143 (in Chinese).
张守海, 蹇锡高, 苏仪, 等. 氯甲基化/季铵盐化新型聚芳醚砜酮超滤膜的研制[J]. 水处理技术, 2004, **30**(3):125-127, 143.
- [5] FAN Caixia, LI Zhongfang, WANG Suwen, *et al.* Preparation and Characterization of Chloromethylated Poly(phthalazinone ether sulfone)[J]. *J Shandong Univ Technol*(Nat Sci Ed), 2007, **21**(5):20-23 (in Chinese).
樊彩霞, 李忠芳, 王素文, 等. 氯甲基杂萘联苯聚醚砜的制备及表征[J]. 山东理工大学学报(自然科学版), 2007, **21**(5):20-23.
- [6] CHEN Tianlu, YUAN Yagui, XU Jiping. Interaction of Organic Solvents with a Novel Polyetheretherketone[J]. *Chinese J Appl Chem*, 1988, **5**(2):52-56 (in Chinese).
陈天禄, 袁雅桂, 徐纪平. 一种含酞侧基的聚醚醚酮与有机溶剂之间的相互作用[J]. 应用化学, 1988, **5**(2):52-56.
- [7] Daly W H, Chotiwana S, Nielsen R. Chloromethylation of Condensation Polymers Containing an Oxy-1,4-Phenylene Backbone[J]. *ACS Polym Prepr*, 1979, **20**(1):835-838.
- [8] SHEN Yanling, YANG Yunfeng, GAO Baojiao, *et al.* Synthesis of Linear Chloromethylated Polystyrene with 1,4-Bis(chloromethoxy)butane as Chloromethylation Reagent[J]. *Acta Polym Sin*, 2007, **6**:559-564 (in Chinese).
申艳玲, 杨云峰, 高保娇, 等. 以1,4-二氯甲氧基丁烷为氯甲基化试剂合成线型氯甲基化聚苯乙烯[J]. 高分子学报, 2007, **6**:559-564.

Preparation of Linear Chloromethylated Phenophthalein Polyether Sulfone with 1,4-Bis(chloromethoxy)butane as Chloromethylation Reagent

JIA Baozhu^{a,b}, WANG Honghua^a, ZHOU Guangyuan^{a*}, CUI Shanzi^{b*}

(^aChangchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022;

^bSchool of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012)

Abstract Chloromethylation of phenophthalein polyether sulfone (PES-C) was performed in a homogeneous system using 1,4-bis(chloromethoxy)butane (BCMB) as the chloromethylation reagent. Chloromethylation of PES-C (CMPES-C) with an appropriate chloromethylation degree and complete linearity was obtained under the optimum reaction conditions. The chemical structures and compositions of the products were characterized by IR and ¹H NMR. The chloromethylation degree and properties of CMPES-C, such as solubility in common organic solvents and thermal stability compared with phenophthalein polyether ketone (PEK-C) were also discussed. The chloromethylation degree was determined by ¹H NMR integration.

Keywords bis(chloromethoxy)butane, chloromethylation modification, phenophthalein polyether sulfone