

芳香酯环状低聚物的合成、结构及开环聚合 ——制备高性能树脂的一条新途径*

姜洪焱 陈天禄 徐纪平

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要 在“拟高稀释”(pseudo-high-dilution)的模拟条件下, 邻苯二甲酰氯和一系列双酚界面缩聚反应选择性地生成了一系列芳香酯环状二聚体. 单晶 X-射线晶体结构分析其中两个大环二聚体酯表明, 这些环状二聚体是没有张力或张力很小的大环结构, 选择性地生成环状二聚体是由两种反应单体存在有利于环化的构型决定的. 这些没有张力的大环芳香酯低聚物在阴离子催化剂条件下快速地熔融聚合, 得到高分子量的线性芳香聚酯.

关键词 芳香酯环状二聚体 晶体结构 熔融开环聚合

芳香聚酯是一类重要的工程材料, 具有机械强度高, 耐高温, 耐溶剂等特点. 线性的芳香聚酯通常是利用溶液聚合或熔融聚合来制备的, 而且通常被用做热塑性树脂使用. 但由于这些聚合物溶解性差, 软化温度高, 特别是高的熔融粘度极大地限制了这些高性能材料在小规模制造, 特别是纤维增强先进复合材料领域的应用. 因此发展高性能树脂的预聚体无疑将会扩展这些优良材料的广泛应用^[1]. 这里我们在“拟高稀释”(pseudo-high-dilution)^[2]的模拟条件下, 高选择性、高产率地合成了一系列芳香酯环状低聚物, 并且利用红外光谱、质谱、热分析、核磁共振氢谱、碳谱以及单晶 X-射线衍射等手段对环状低聚物的本质进行了确认. 这些环状低聚物具有熔融粘度低, 在开环聚合反应中没有反应热或反应热很小, 不产生可挥发性副产物等优点, 因而在纤维增强高性能复合材料领域具有极大的应用前景, 本文并对环状低聚物的熔融开环聚合做了初步探讨.

1 实验

1.1 实验仪器

红外谱图及质谱(FAB)分别在 BIO-RAD FTS-7 红外光谱仪和 VG-QUATTRO 质谱仪上测得. ^1H NMR (400 MHz)及 ^{13}C NMR (100 MHz)用 Varian Unity-400 核磁共振谱仪测定, 溶剂 CDCl_3 , 内标 TMS. 测试 GPC 在岛津 LC-4A 高效液相色谱仪上进行, 杜邦 ZORBAX-PSM-60S 色谱柱(25 cm $\times$ Φ 0.62 cm), 254 nm 紫外检测, 流动相为三氯甲烷, 流速为 0.5 mL/min.

测试 DSC 在 Perkin-Elmer DSC-7 测试仪上进行. 单晶 X-射线衍射分析在 Siemens P4 四圆衍射仪上进行, 计算是在 Siemens PCD-4H 计算机上采用 SHELXTL PLUS 程序完成的.

1.2 芳香酯环状低聚物的合成, 以双酚 A 芳香酯环状低聚物合成为例

称取 1.522 7g (7.5 mmol) 邻苯二甲酰氯, 1.713 1 g (7.5 mmol) 双酚 A, 分别配成 50 mL 的二氯甲烷和氢氧化钠水溶液. 将两种反应溶液分别盛在两只自制可控制滴加速度的注射器中, 在 5 h 内缓慢, 等速地滴加到盛有 200 mL 二氯甲烷, 30 mL 水, 0.2 g 相转移催化剂(十六烷基三甲基溴化铵), 剧烈搅拌的 500 mL 三口瓶中, 反应温度为室温. 反应结束后, 继续搅拌 10 min. 分液得到有机相, 用蒸馏水洗至中性, 蒸干有机相得到 2.52 g 白色固体 (**3a**), 产率 94%. Mp: 302~304°C. MS(FAB): m/z 717 (M^{+1} , 100) 702 ($M^{+1}-CH_3$, 70). IR(KBr): 2 964.5(-CH₃), 1 746.2, 1 734.8(C=O), 1 600.9, 1 505.7 (苯环 C=C), 1 271.0, 1 248.4, 1 207.1, 1 170.6(COC)cm⁻¹. δ_H : 7.97 (m, Ha, $J=5.6$ Hz), 7.69 (m, Hb, $J=5.6$ Hz), 7.20 (d, Hd, $J=8.8$ Hz), 7.08 (d, Hc, $J=8.8$ Hz), 1.67 (s, CH₃). δ_C : 166.01 (羰基碳原子), 148.58, 148.12, 131.63(取代芳香碳原子), 131.70, 129.52, 127.92, 120.82(非取代芳香碳原子), 42.61(季碳原子), 31.04(CH₃). 用同样的方法合成环状二聚体 **3b** 和 **3c**. 邻苯二甲酰氯和四氯双酚 A 界面缩聚反应, 蒸干有机相得到 4.29 g 淡黄色固体. GPC 分析粗产物, 环状二聚体 **3b** 产率为 71%. 在四氢呋喃溶液中重结晶得到 3.18 g 纯环状二聚体 **3b**, 产率为 63%. Mp: 380~381°C. MS(FAB): m/z 993 (M^{+1} , 100) 977 ($M^{+1}-CH_3$, 85), 962 ($M^{+1}-2CH_3$, 30). IR(KBr): 2 973.1(-CH₃), 1 773.9, 1 754.4(C=O), 1 588.0, 1 562.8, 1 496.6 (苯环 C=C), 1 272.5, 1 249.8, 1 236.0(COC)cm⁻¹. δ_H : 8.19(m, Ha, $J=5.6$ Hz), 7.76(m, Hb, $J=5.6$ Hz), 7.14(s, Hd), 1.68(s, CH₃). δ_C : 162.75(羰基碳原子), 148.79, 142.12, 130.47, 128.92(取代芳香碳原子), 132.16, 130.38, 127.26(非取代芳香碳原子), 42.78(季碳原子), 30.07(CH₃). 邻苯二甲酰氯和酚酞界面缩聚反应, 蒸干有机相得到 2.99 g 淡黄色固体. GPC 分析粗产物, 环状二聚体 **3c** 产率为 75%. 在二氯甲烷溶液中重结晶得到 2.22 g 纯环状二聚体 **3c**, 产率为 66%. Mp: 333.6~335.4°C. MS(FAB): m/z 897 (M^{+1}), IR(KBr): 1 772.6, 1 749.4(C=O), 1 599.1, 1 506.2(aromatic C=C), 1 226.4, 1 206.3, 1 168.0(COC)cm⁻¹. δ_H : 7.98 (d, 2H), 7.96(m, 4H), 7.74(t, 2H), 7.69(m, 4H), 7.60(m, 4H), 7.38(m, 8H), 7.21(m, 8H). δ_C : 169.36, 165.69(羰基碳原子), 151.40, 150.82, 138.50, 131.28, 125.35(取代芳香碳原子), 134.43, 131.97, 129.66, 129.47, 128.52, 126.17, 124.14, 121.62(非取代芳香碳原子), 90.69(季碳原子).

1.3 芳香酯环状二聚体 **3a** 和 **3b** 的晶体结构分析

环状二聚体 **3a** 和 **3b** 分别在二氯甲烷和四氢呋喃溶液中培养出无色晶体. 两种晶体在空气中皆因失去溶剂而变白, 所以将晶体从溶液中取出, 马上用硅胶包裹, 在 Siemens P4 四圆衍射仪上用单色化的 MoK α ($\lambda=0.071\ 073$ nm)射线, 以 $\omega/2\theta$ 扫描方式收集衍射数据. 直接用 SHELXTL PLUS 程序解析结构, 对非氢原子用各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正, 氢原子采用差值 Fourier 合成法找到. 数据收集和修正结果如表 1 所示.

1.4 环状二聚体熔融开环聚合

环状二聚体 **3a**(2.00 g, 2.79 mmol)和 0.1 mol% 的四苯硼四丁铵充分混合(5 mL 0.56 mmol/L 的二氯甲烷溶液), 蒸干二氯甲烷, 并在 100°C 条件下, 真空烘箱中干燥 12 h, 然后, 将

固体转移到干燥的试管中,在氮气保护,310℃ 条件下聚合 40 min,得到聚合产物,环状二聚体 3c 采用相同的聚合方法,只是在 340℃ 下进行聚合反应.

表 1 数据收集和修正结果

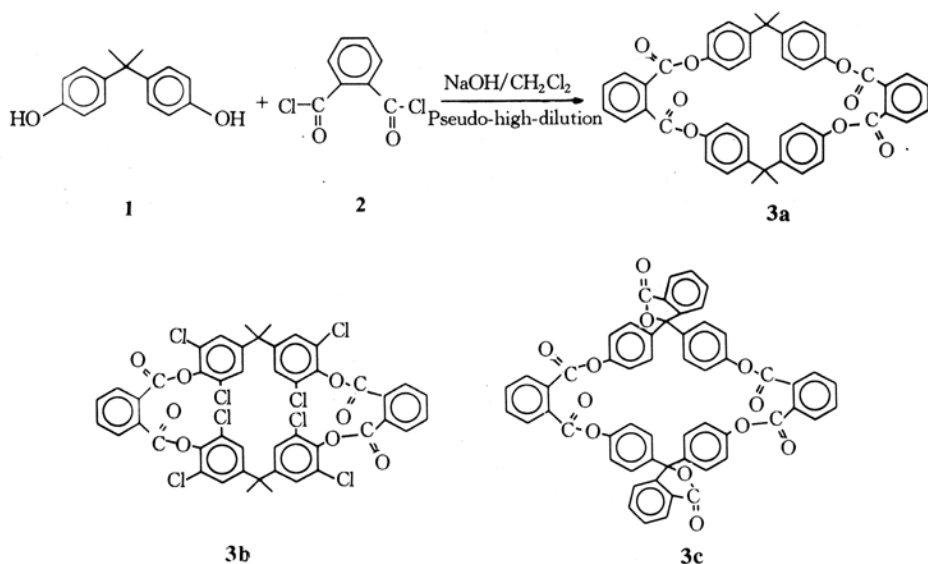
结构	环状二聚体 3a	环状二聚体 3b
晶系	单斜晶系	三斜晶系
晶胞参数		
<i>a</i> /nm	1.114 68(11)	1.053 99(4)
<i>b</i> /nm	1.339 39(12)	1.178 80(10)
<i>c</i> /nm	1.500 90(13)	1.194 9(2)
α / (°)	90.00	68.580(10)
β / (°)	107.527(4)	82.890(10)
γ / (°)	90.00	67.79(3)
空间群	P2(1)/ <i>n</i>	<i>p</i> -1
<i>Z</i>	2 二聚体 + 4CH ₂ Cl ₂	1 二聚体 + 2THF
μ /mm ⁻¹	0.332	0.488
<i>F</i> (000)	920	522
晶胞体积/nm ³	2.136 8(3)	1.285 8(5)
晶胞质量/ <i>u</i>	1 773.2	1 128.49
计算密度/g·cm ⁻³	1.378	1.457
数据收集	4.88<2 θ <25.86	9.5<2 θ <25.3
独立衍射数据	3 763	4 327
<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)的独立衍射数据	2 045	2 562
修正参数	351	381
<i>R</i>	0.060 8	0.053 3
<i>wR</i>	0.183 5	0.156 7
最后一轮差值 Fourier 图上残余电子	0.699/ -0.482	0.601/ -0.439
云密度最高和最低峰值×0.1/ <i>e</i> ·nm ⁻³		

2 结果与讨论

2.1 合成

Tyuzyo 等曾经报道了从邻苯二甲酰氯和双酚 A 界面缩聚反应产物中分离得到环状二聚体,产率为 8% 左右^[3],当我们重复这个实验,然而在“拟高稀释”的模拟条件下,即将邻苯二甲酰氯和双酚 A 分别配成等摩尔浓度的二氯甲烷溶液和氢氧化钠水溶液,将两种反应液分别盛在两只注射器中,在剧烈搅拌下,等速、缓慢地滴加到盛有 200 mL 二氯甲烷,30 mL 水和 4mol% 的十六烷基三甲基溴化铵的 500 mL 三口瓶中,滴加时间为 5 h,最终反应产物浓度为 30 mmol/L. 反应结束后,分液,用蒸馏水将有机相洗至中性,蒸干有机相得到一白色固体. 使我们吃惊的是,GPC 分析,只在低分子量区域出现一个很窄的尖峰,表明生成了一种单一组分的产物. 结合红外光谱,质谱,核磁共振氢谱,碳谱,最后单晶 X-射线晶体结构分析表明,此产物为芳香酯环状二聚体. 在相同反应条件下,邻苯二甲酰氯分别和四氯双酚 A,酚酞界面缩聚反应,GPC 和光谱结果(红外光谱,质谱,核磁共振氢谱,碳谱,单晶 X-射线晶体结构)分析表明反应产物都是以环状二聚体为主(产率>70%),同时伴随着少量大环化合物(*n*≥3)或聚合物的生成. 根据环状二聚体与大环化合物(*n*≥3)或聚合物在二氯甲烷中溶解性的不同直接

分离得到环状二聚体. 环化物 **3b** 在四氢呋喃中重结晶得到纯的环状二聚体 **3b**, 产率为 63%. 环化物 **3c** 在二氯甲烷中重结晶, 得到纯的环状二聚体 **3c**, 产率为 66%.



2.2 环状二聚体 **3a** 和 **3b** 的晶体结构

图 1 和图 2 分别为双酚 A 和四氯双酚 A 芳香酯环状二聚体的分子结构图. 环状二聚体 **3a** 和 **3b** 的非氢原子坐标分别列于表 2 和表 3.

环状二聚体 **3a** 酯基呈现两种构型. 在其中一种构型中, 羰基伸向环穴腔的外面, 与酯基相连的两个苯环与酯基平面的二面角分别为 65.4° 和 62.4° . 羰基 $\text{C}_{10}=\text{O}_2$ 的键长为 0.1194

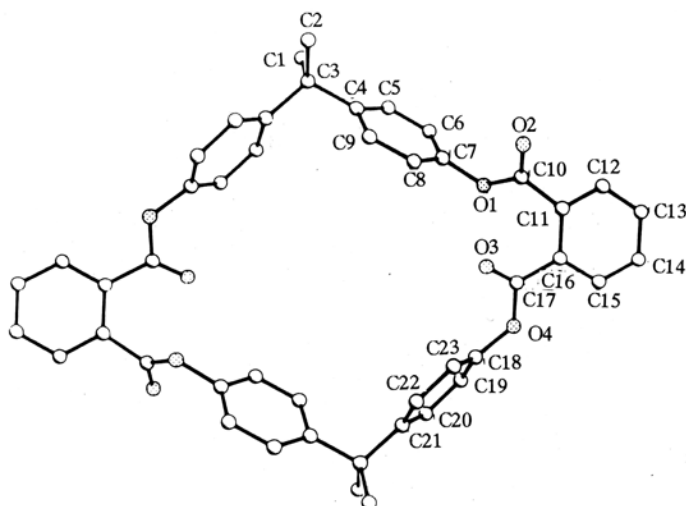


图 1 双酚 A 芳香酯环状二聚体 **3a** 的分子结构图

(5) nm, $O_2=C_{10}-O_1$ 中单键键长为 0.134 4(5) nm, 键角 $C_7-O_1-C_{10}(=O)$ 为 $118.6(3)^\circ$ (理论值: 118.8° ^[4]), 键角 $O_1-C_{10}(=O)-C_{11}$ 为 $111.1(3)^\circ$ (理论值为 111.7° ^[4]). 在另一种构型中, 羰基伸向了环穴腔的内部, 与羰基相连的苯环与酯基平面的二面夹角只有 21.04° , 另一个苯环与酯基平面的二面夹角为 40.84° . 羰基 $O_3=C_{17}$ 键长为 0.120 1(5) nm, $O_3-C_{17}-O_4$ 单键键长为 0.135 1(5) nm, 键角 $O_4-C_{17}(=O)-C_{16}$ 为 $110.5(3)^\circ$, 然而键角 $C_{18}-O_4-C_{17}(=O)$ 由 $118.6(3)^\circ$ 变成 $122.0(3)^\circ$, 这可能是用来减小环的张力所致. 在环状二聚体 **3a** 中, 苯环都具有很好的平面性, 表明苯环没有张力. 另一个对环的张力可能有贡献的因素应该是双酚 A 单元中异丙基键角. 然而苯环- C_3 -苯环的键角为 $108.6(3)^\circ$, 几乎与双酚 A 单体中键角 109.3° 相等^[5]. 上述

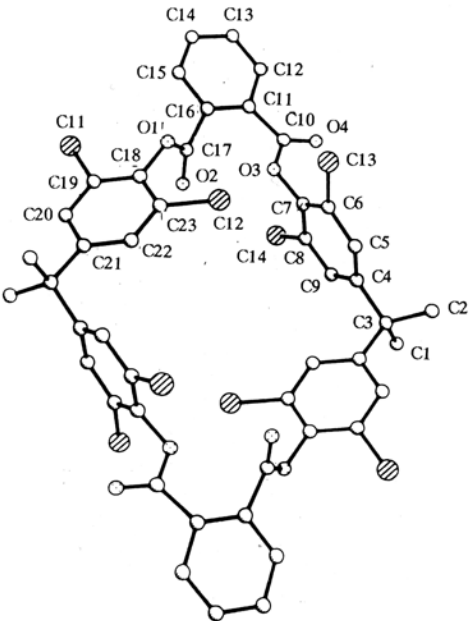


图 2 四氯双酚 A 芳香酯环状二聚体 **3b** 的分子结构图

表 2 环状二聚体 **3a** 分子中非氢原子分数坐标和热参数(10^{-2}nm^2)

原子	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B_{eq}</i>
C11	0.756 7(2)	0.875 79(14)	0.089 93(13)	0.092 7(6)
C12	0.810 6(3)	0.998 4(3)	-0.051 8(2)	0.154 4(13)
O1	0.558 8(3)	0.456 5(2)	0.190 7(2)	0.047 1(8)
O2	0.388 8(3)	0.470 1(2)	0.064 9(2)	0.060 0(9)
O3	0.408 7(3)	0.318 4(2)	0.255 7(2)	0.061 5(10)
O4	0.520 3(3)	0.177 5(2)	0.304 0(2)	0.049 9(8)
C1	0.638 2(5)	0.915 8(3)	0.329 8(3)	0.048 0(11)
C2	0.408 4(5)	0.903 2(3)	0.259 1(3)	0.046 0(10)
C3	0.522 1(4)	0.851 5(3)	0.326 5(3)	0.038 1(9)
C4	0.533 8(4)	0.745 5(3)	0.289 3(2)	0.037 0(9)
C5	0.633 2(4)	0.716 0(3)	0.258 4(3)	0.041 4(9)
C6	0.639 6(4)	0.620 7(3)	0.224 4(3)	0.044 7(10)
C7	0.545 1(4)	0.554 6(3)	0.220 6(3)	0.040 5(9)
C8	0.444 1(4)	0.581 0(3)	0.249 9(3)	0.049 1(11)
C9	0.439 7(4)	0.676 1(3)	0.285 2(3)	0.045 9(10)
C10	0.472 3(4)	0.421 3(3)	0.114 2(3)	0.039 2(9)
C11	0.501 7(4)	0.316 1(3)	0.093 6(3)	0.036 9(9)
C12	0.531 4(4)	0.301 5(3)	0.012 3(3)	0.046 7(10)
C13	0.565 7(5)	0.207 7(4)	-0.010 3(3)	0.052 9(11)
C14	0.571 8(4)	0.128 7(3)	0.049 3(3)	0.048 7(11)
C15	0.540 9(4)	0.142 7(3)	0.130 0(3)	0.043 2(10)
C16	0.506 7(4)	0.235 7(3)	0.154 8(2)	0.035 9(9)
C17	0.471 0(4)	0.250 5(3)	0.241 6(3)	0.040 4(9)
C18	0.504 6(4)	0.176 0(3)	0.393 3(3)	0.041 5(10)
C19	0.392 7(5)	0.195 9(4)	0.411 1(3)	0.057 1(13)
C20	0.387 9(5)	0.186 1(4)	0.501 3(3)	0.058 1(13)
C21	0.490 1(4)	0.157 6(3)	0.574 5(3)	0.035 9(9)
C22	0.599 6(4)	0.137 7(3)	0.553 9(3)	0.043 2(10)
C23	0.608 9(4)	0.148 5(3)	0.464 3(3)	0.046 2(10)
C	0.868 7(7)	0.923 2(7)	0.044 5(6)	0.107(3)

表 3 环状二聚体 **3b** 分子中非氢原子分数坐标和热参数(10^{-2} nm^2)

原子	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>Beq</i>
C11	0.127 9(2)	0.698 08(14)	0.378 34(13)	0.064 9(4)
C12	0.194 2(2)	1.080 58(12)	0.476 19(14)	0.073 0(5)
C13	0.087 83(14)	1.399 27(13)	0.304 57(14)	0.065 1(4)
C14	0.447 60(14)	1.158 00(14)	0.028 70(12)	0.060 8(4)
C1	0.690 6(7)	1.414 1(7)	0.147 1(5)	0.068(2)
C2	0.515 2(8)	1.544 3(6)	0.257 0(8)	0.071(2)
C3	0.583 0(5)	1.408 8(4)	0.247 3(4)	0.047 9(12)
C4	0.474 7(5)	1.364 6(4)	0.218 4(4)	0.042 3(11)
C5	0.347 2(5)	1.394 3(4)	0.269 1(5)	0.046 0(11)
C6	0.249 5(5)	1.354 4(4)	0.245 1(4)	0.044 4(11)
C7	0.278 9(5)	1.280 1(4)	0.171 5(4)	0.043 7(11)
C8	0.405 8(5)	1.249 8(4)	0.121 2(4)	0.043 3(11)
C9	0.501 9(5)	1.293 2(5)	0.143 5(4)	0.044 6(11)
C10	0.120 3(5)	1.277 0(5)	0.051 1(4)	0.047 9(12)
C11	0.029 3(4)	1.207 7(5)	0.050 3(4)	0.042 1(11)
C12	-0.067 0(5)	1.270 0(6)	-0.043 4(4)	0.052 1(13)
C13	-0.161 4(5)	1.219 2(6)	-0.049 8(5)	0.057 1(14)
C14	-0.165 2(5)	1.106 6(6)	0.039 0(5)	0.057 6(14)
C15	-0.071 7(5)	1.043 4(5)	0.134 3(5)	0.048 9(12)
C16	0.027 6(4)	1.091 7(4)	0.138 6(4)	0.040 9(10)
C17	0.138 7(5)	1.002 5(4)	0.231 8(4)	0.039 5(10)
C18	0.172 2(4)	0.878 3(4)	0.437 9(4)	0.040 0(10)
C19	0.199 2(5)	0.747 9(4)	0.465 8(4)	0.041 4(11)
C20	0.281 1(5)	0.654 4(4)	0.564 4(4)	0.040 7(10)
C21	0.335 4(4)	0.692 8(4)	0.638 5(4)	0.038 9(10)
C22	0.308 1(5)	0.824 6(4)	0.609 1(4)	0.046 1(12)
C23	0.227 6(5)	0.916 4(4)	0.510 1(4)	0.044 6(11)
C24	0.425 8(9)	0.227 6(8)	0.605 1(8)	0.105(3)
C25	0.390 9(15)	0.141 2(11)	0.708 7(11)	0.169(6)
C26	0.253 4(16)	0.193 6(20)	0.729 5(11)	0.233(11)
C27	0.216 7(10)	0.324 4(13)	0.646 1(15)	0.165(6)
O1	0.083 4(3)	0.973 5(3)	0.343 0(3)	0.045 0(8)
O2	0.255 9(3)	0.954 9(4)	0.213 1(3)	0.055 4(9)
O3	0.184 3(3)	1.229 5(3)	0.159 4(3)	0.049 3(8)
O4	0.135 0(4)	1.365 6(4)	-0.030 7(4)	0.078 3(14)
O5	0.325 0(6)	0.348 5(5)	0.581 5(6)	0.109(2)

分析结果说明了环状二聚体 **3a** 是一个没有张力或张力很小的环, 根据 Jacobson-Stockmayer 理论^[6], 创造“拟高稀释”的模拟条件将使反应物浓度低于某一极限浓度(critical concentration), 从而有利于生成小环化合物。因此在“拟高稀释”的模拟条件下, 满足环化构型的邻苯二甲酰氯和双酚 A 单体界面缩聚反应选择性地生成了唯一的产物, 即环状二聚体 **3a**。

四氯双酚 A 环状二聚体 **3b** 酯基同样呈现两种构型。在羰基伸向环穴腔外面的构型中, 由于氯原子和氧原子强烈的排斥作用, 导致了与酯基氧相连的苯环与酯基平面的二面角由环状二聚体 **3a** 中的 65.4(0.23)° 扩大到 73.15(0.41)°, 进而导致了与羰基相连的苯环与酯基平

面几乎共面,二面角只有 $14.73(0.02)^\circ$,同时由于 O_2 和 O_3 的排斥作用,键角 $C_{11}-C_{16}-C_{17}$ 和 $C_{10}-C_{11}-C_{16}$ 分别由双酚 A 芳香酯环状二聚体中的 $120.1(3)^\circ$ 和 $123.6(3)^\circ$ 变为 $124.2(4)^\circ$ 和 $125.2(4)^\circ$. 这些因素导致了苯环(邻苯二甲酰氯单元)发生了轻微地扭曲(构成苯环的 6 个碳原子偏离平面的均方根即 $(\sum z^{2/6})^{1/2}$ 等于 0.0011 nm). 羰基 $C_{10}=O_4$ 键长为 $0.1188(6)\text{ nm}$, 比二聚体 **3a** 中 $C_{10}=O_2$ 键长略短, $O_4=C_{10}-O_3$ 单键键长为 $0.1360(5)\text{ nm}$. 键角 $C_7-O_3-C_{10}(=O)$ 为 $118.4(3)^\circ$ (理论值: 118.8), 键角 $O_3-C_{10}(C=O)-C_{11}$ 为 $111.9(4)^\circ$ (理论值: 111.7). 在羰基伸向环穴腔内部的构型中,与酯基相连的两个苯环平面与酯基平面的二面角分别为 58.80° 和 84.87° , 键长 $C_{17}=O_2$ 为 $0.1184(6)\text{ nm}$, $C_{17}-O_1$ 键长为 $0.1361(6)\text{ nm}$, 而键角 $C_{16}-C_{17}-O_1$ 和 $C_{17}-O_1-C_{18}$ 分别为 $109.8(4)^\circ$ 和 $116.5(3)^\circ$. 苯环-C3-苯环键角为 $110.4(3)^\circ$, 都几乎与理论值相等. 可见,由于氯原子的存在,给四氯双酚 A 环状二聚体酯带来了微小的张力,改变了分子构型,结果环状二聚体优先生成的同时,伴随着大环化合物($n \geq 3$)或聚合物的生成

2.3 芳香酯环状二聚体的开环聚合

上述环状化合物可以通过酯交换反应¹⁾开环聚合得到高分子量的线性芳香聚酯. 环状化合物 **3a** 和 **3c** 分别与 $0.1\text{ mol}\%$ 的四苯硼四丁铵充分混合,分别在 310°C 和 340°C , 氮气保护条件下熔融聚合, 40 min 后可拉出柔韧的丝. GPC 分析聚合产物(图 3), 没有发现明显的环-链平衡, 发现少于 5% 的环状化合物留在聚合产物中, 然而链-链平衡发生很快, 导致分子量分布约为 2.0 . 环状化合物 **3a** 开环聚合产物比浓粘度为 0.48 dL/g (0.34% 的氯仿溶液, 25°C), 重均分子量为 $96\,000$, 数均分子量为 $51\,000$. 环状化合物 **3c** 开环聚合产物比浓粘度为 0.38 dL/g (0.34% 的氯仿溶液, 25°C), 重均分子量为 $68\,000$, 数均分子量为 $37\,000$ (GPC 测定, 聚苯乙烯作标样). 红外光谱、核磁共振氢谱和碳谱证实了聚合产物为环状化合物 **3a** 和 **3c** 对应的聚合物. 所得聚合物强度较大, 淡黄色透明, 溶解在许多普通溶剂如二氯甲烷, 氯仿和四氢呋喃中. 与它们对应的环化物不同, 两种聚合物均呈无定形态. 聚合物 **3a** 玻璃化转变温度为 148°C (DSC 测定, 升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2), 5% 失重温度为 358°C . 聚合物 **3c** 玻璃化转变温度为 230.7°C (DSC 测定, 升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2), 5% 失重温度为 388°C . 在没有催化剂存在下, 即使温度在 $320\sim 340^\circ\text{C}$, 环化物 **3a** 和 **3c** 都不聚合.

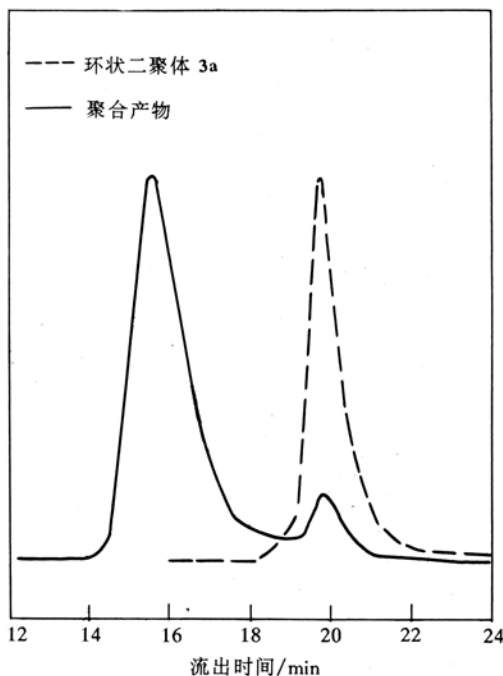


图3 双酚 A 芳香酯环状二聚体 **3a** 及其聚合产物的 GPC 曲线

1) Bruenelle D J. In: Brunelle D J ed. Ring-opening Polymerization: Mechanism Catalysis structure Utility. New York: Hanser, 1993. Chapter 11

上述环状化合物由于环的尺寸大,又缺少环张力,聚合反应应该是热中性的^[7].然而熔融聚合如此容易进行的事实暗示了一个不同寻常的状态,即熔融态时,环状化合物的结构要比对应的线性聚合物有序得多.在聚合温度(310~340℃)下,线性链的热松弛导致了线性链构型自由度很大,而结构紧凑,僵硬的环状化合物构型自由度很少,这样熵推动的聚合反应发生了.用计算机动态模拟环状化合物聚合反应的工作正在进行中.

参 考 文 献

- 1 姜洪焱,陈天禄,徐纪平,等.开环聚合扩展了热塑性树脂的加工和应用.科学通报,1996,41(11):1 055~1 066
- 2 Knops P, sendhoff N, Mekelburger H, et al. High dilution reaction——New synthetic applications. Top Curr Chem, 1991, 161:1
- 3 Tyuzyo K, Harada Y, Suzuki J. Cyclic condensation product from bisphenol A and *o*-Phthaloyldichloride. Polym Lett, 1964, 2:43~44
- 4 Coulter P, Windle A. Geometric and rotational parameters for conformational modeling of liquid crystalline polyesters. Macromolecules, 1989, 22: 1 129
- 5 Stewart K R. Molecular simulation studies on the structure and conformation of cyclic polycarbonate oligomers. Polym Prepr (Am Chem Soc, Div Polym Chem), 1989, 30(2):140~141
- 6 Jacobson H, Stockmayer W H. Intramolecular reaction in polymerizations. J Chem Phys, 1950, 18: 1 600