

研究论文

酚酞聚芳醚酮酮环状齐聚物的合成及开环聚合

鲁丹丹^a 王志鹏^b 王红华^b 周光远^{b,c} 崔善子^{a*}(^a长春工业大学化学工程学院 长春 130012; ^b中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022;^c常州储能材料与器件研究院 常州 213002)

摘 要 从4,4'-二氟三苯二酮(DFTBDK)和酚酞出发,利用“拟高稀(pseudo high dilution)”技术,一步法制备酚酞聚芳醚酮酮环状齐聚物(c-PEKK-C),成环率78%。基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱MALDI-TOF MS数据表明,聚合产物系聚合度为 $n=2\sim 8$ 的环状低聚物,其中以二、三聚体为主要成分(占环化产物的85%)。运用J-S高分子环化理论证实4,4'-二氟三苯二酮的单体结构有利于形成环状化合物。以4,4'-联苯二酚钾盐为催化剂,在300~350℃范围内, N_2 气保护下,环状齐聚物进行熔融开环聚合反应得到相应的线性高分子质量酚酞聚芳醚酮酮(ROP-PEKK-C),GPC测得其 M_w 为 1.2×10^5 。

关键词 芳香环状齐聚物,酚酞聚芳醚酮酮,拟高稀技术

中图分类号:O625.4

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2014)12-1378-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2014.40063

芳香环状齐聚物的研制为热塑性先进复合材料的制备和加工带来了革命性变化^[1-2]。芳香环状齐聚物的制备已成为近年来教学关注的研究热点之一。众所周知,高性能聚芳醚酮树脂如:ICI公司的PEEK和杜邦公司的PEKK^[3]的链结构均由对、对位取代单体出发制备的,但是对、对位键结构则不利于环状齐聚物的合成,使成环率较低,甚至不能形成环状化合物。为制备高成环率的对、对位结构环状聚芳醚酮齐聚物,人们不得不采用“多步法”,解聚成环等制备方法。例如,Brunelle等^[4]采用高聚物降解法来制备芳香环状齐聚物,改变聚合物的起始浓度在0.3~0.05 mol/L之间时,环状齐聚物的产率从42%上升到96%。Gibson等^[5-6]采用多步法,先合成长链的双酚和二氟单体,随后在“拟高稀”条件下合成得到环状的PEEK,这种方法步骤繁琐,反应时间长,成环率低。本文采用一种新单体4,4'-二氟三苯二酮,在“拟高稀”条件下,与酚酞进行溶液缩聚反应,一步法高产率制得酚酞聚醚酮酮环状齐聚物,并将酚酞聚醚酮酮环状齐聚物在4,4'-联苯二酚钾盐引发下进行开环聚合。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

酚酞(99%,天津光复精细化工厂);4,4'-二氟三苯二酮(聚合级,长春吉大特塑工程研究公司);无水碳酸钾(纯度95%,国药集团化学试剂有限公司);4,4'-Biphenol(97%,Aldrich);氢氧化钾(优级纯,北京化工厂);其它试剂均为分析纯(天津市富宇精细化工有限公司)。

BT100-1F型蠕动泵驱动器(保定兰格恒流泵有限公司);Varian Unity-400型核磁共振仪(美国瓦里安公司),氢观测频率为400 MHz,溶剂为 $CDCl_3$;autoflex III型质谱仪(德国Bruker公司),基质为1,8,9-蒽三酚,浓度为20 g/mL,样品浓度为1 g/mL,激光波长355 nm,离子检测电压为20 kV,以正离子线性方式收集记录谱图;凝胶色谱仪(美国Waters公司),Waters 1515型泵,Waters 2414型检测器,HT4型色

谱柱(5~600 K),流动相为 LiBr 的 DMF 溶液(4 g/L),流速为 1.0 mL/min。

1.2 环状齐聚物 c-PEKK-C 的制备

将酚酞和 4,4'-二氟三苯二酮按化学计量比配成一定浓度的溶液,然后将该反应物溶液缓慢滴加到反应体系中(最大反应体系浓度小于 1.0×10^{-4} mol/L)。本文实验方法以酚酞计量为 3.75 mmol 的实验为例:称取酚酞 3.75 mmol(1.194 g)和 4,4'-二氟三苯二酮 3.75 mmol(1.209 g)配成 50 mL DMF 溶液,在配有带水器、机械搅拌、温度计和 N₂ 气入口的 500 mL 四口瓶中加入 250 mL DMF、30 mL 甲苯和 4 g 无水碳酸钾,剧烈搅拌下,回流加热到 150 ℃,将反应溶液缓慢滴加到反应瓶中,反应温度保持在 146~150 ℃,滴加完毕后继续搅拌使反应完全。过滤,减压蒸馏 DMF 溶液至 20 mL,加大量蒸馏水沉出淡褐色产物,将产物烘干备用,收率为 93.9%;后使用丙酮和氯仿的混合溶液(体积比 1:1)进行提纯,烘干溶液后,得到淡黄色粉末,环化率 78.2%。

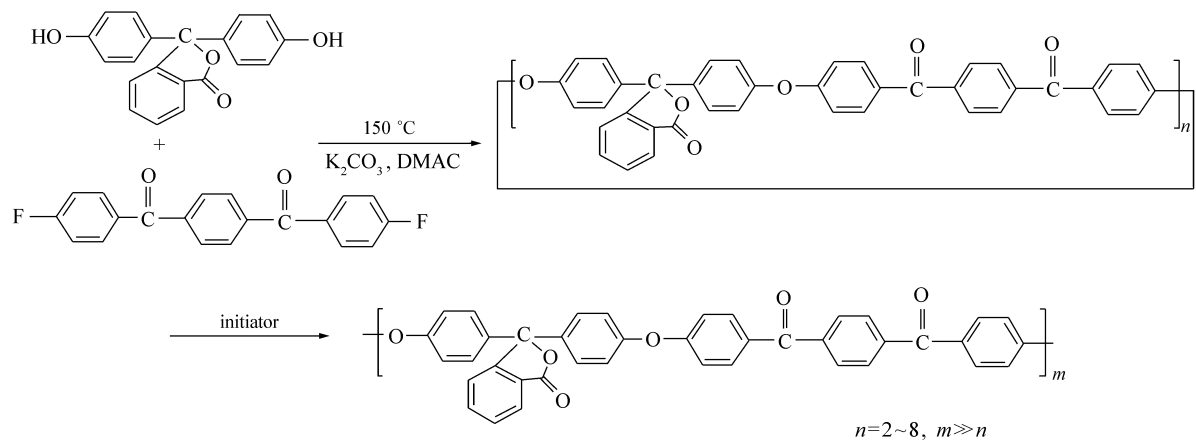
1.3 环状齐聚物 c-PEKK-C 的开环聚合

开环聚合系阴离子熔融开环聚合,聚合温度为 300~350 ℃,引发剂为 4,4'-联苯二酚钾盐。开环聚合步骤如下:4,4'-联苯二酚钾盐的制备参考文献[1],称取一定量的环状酚酞聚醚酮酮和 1%(质量分数)的联苯二酚钾盐溶于 15 mL 的二氯甲烷中,室温下搅拌混溶,蒸干二氯甲烷,混合样品真空干燥 24 h(50 ℃)后备用。每次称量 10 mg 混合样品,在 300 ℃、N₂ 气保护条件下聚合 30 min,得到浅褐色线性酚酞聚芳醚酮酮(ROP-PEKK-C)a。

2 结果与讨论

2.1 环状齐聚物 c-PEKK-C 的合成

以 4,4'-二氟三苯二酮和酚酞为单体,DMAc 为溶剂,在“拟高稀”条件下,采用“一步法”合成酚酞聚芳醚酮酮环状齐聚物(Scheme 1)其结果如表 1 所示。



Scheme 1 Synthesis and ring opening polymerization of c-PEKK-C

表 1 不同进料速率对环状低聚物成环率的影响

Table 1 Effect of the feeding rate(v_f) on the yield of cyclic oligomers

Sample	Feeding/mmole		$10^{-6} v_f / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})^a$	Yields/g	Cyclization rate/%
	PPh	DFTBDK			
A	3.75	3.75	1.4	1.76	78.2
B	3.75	3.75	2.8	1.04	46.2

a. the feeding rate, calculated as the molar amount of each reactant divided by the total addition time and volume of solvent including one-half of volume of solvent in which the reactants were dissolved.

“拟高稀”技术^[1,7]原理:
环化物的反应速率表示为:

$$v_{\text{cn}} = k_{\text{cn}}c \quad (1)$$

线性链的增长速率表示为:

$$v_{\text{ln}} = k_{\text{ln}}c^2 \quad (2)$$

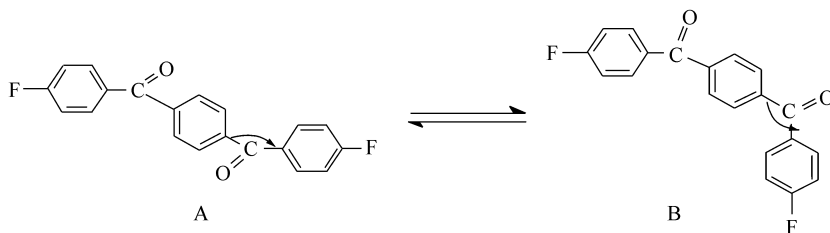
由此得环状化合物的产率为:

$$A = \frac{k_{\text{cn}}}{k_{\text{cn}} + k_{\text{ln}}c} \quad (3)$$

式中, k_{cn} 、 k_{ln} 分别为成环反应和链增长反应的速度常数, c 为反应物浓度。由此得知, 随着反应物浓度的降低, A 值增大, 环状化合物的产率提高。

数据表明, 酚酞聚芳醚酮酮环状齐聚物的产率达到 78% 以上, 成环率随进料速率降低而升高。这是因为进料速率低, 使反应物未反应端基总保持在较低的浓度, 可以高选择性地生成环状低聚物。

另外, 成环率的高低亦受反应单体的分子结构影响^[1,8], 分子链越柔顺, 链端距离越小, 越容易成环。4,4'-二氟三苯二酮的单体结构键角可调, Scheme 2 所示, 在“拟高稀”条件下使其呈现柔性链分子, 进而使成环反应易于进行。



Scheme 2 The structural formula of DFTBDK

2.2 环状齐聚物 c-PEKK-C 的结构

2.2.1 环状齐聚物 c-PEKK-C 的分子结构 图 1 为酚酞聚芳醚酮酮环状齐聚物的 ^1H NMR 谱, δ 7.22 处为溶剂 CDCl_3 的质子峰, 图中 6 组质子峰的积分面积比为 1:8:1:2:4:8 (谱峰从低场到高场排列)。 δ 7.99 (1H), δ 7.76 (1H), δ 7.61 (2H) 的谱峰归属于酚酞侧链苯环上 1,2,3,4 位氢; δ 7.38 (4H) 的谱峰归属于 6 位氢; δ 7.84 (8H) 的谱峰归属于 8,9 位氢; δ 7.06 (8H) 谱峰归属于 5,7 位氢。

2.2.2 环状齐聚物 c-PEKK-C 的环状结构 图 2、图 3 分别为 c-PEKK-C 的未添加阳离子剂及添加银离子的基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 (MALDI-TOF-MS) 图。图 2 数据表明, c-PEKK-C 主要由聚合度 n 为 2~7 的环状低聚物组成, 未发现线性低聚物的谱峰。低聚混合物中环状二聚体和三聚体为主要成分, 占环化物的 85%。银离子的添加 (见图 3) 可检测到聚合度达到 8 的环状低聚物, 每一聚合度组分的谱峰, 为银离子加合物的谱峰, 表明该环状齐聚物可与银离子发生缔合。通过添加阳离子剂, 能够更加准确地归属谱图, 确认 c-PEKK-C 的结构。

根据 Jacobson-Stockmayer 环化理论, 环张力很小时, 环状低聚物的分布遵循公式:

$$c_n = Bn^{-\gamma}x^n \quad (4)$$

式中, c_n 代表聚合度为 n 的环状低聚物的浓度, x 表示已反应的末端及所占比率, 反应程度极大时, x 趋近于 1。各组分的浓度 c_n 的计算公式为:

$$c_n = \frac{mw}{M_n n V} \quad (5)$$

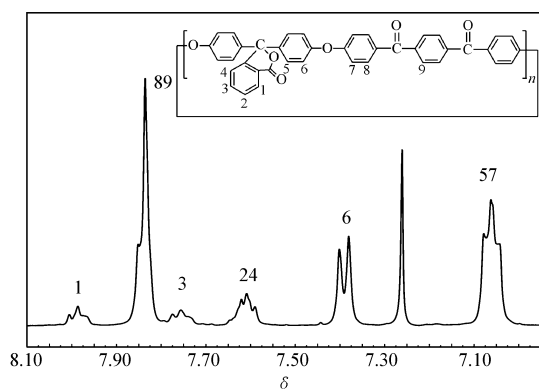


图 1 c-PEKK-C 的 ^1H NMR 谱图

Fig. 1 ^1H NMR spectrum of c-PEKK-C

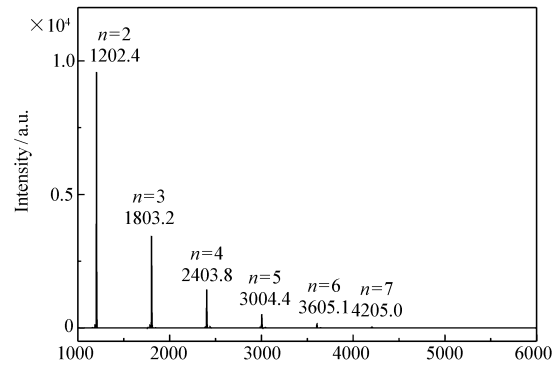


图2 未加三氟醋酸银时的 c-PEKK-C 的 MALDI-TOF-MS 图

Fig. 2 MALDI-TOF-MS of c-PEKK-C without silver trifluoroacetate

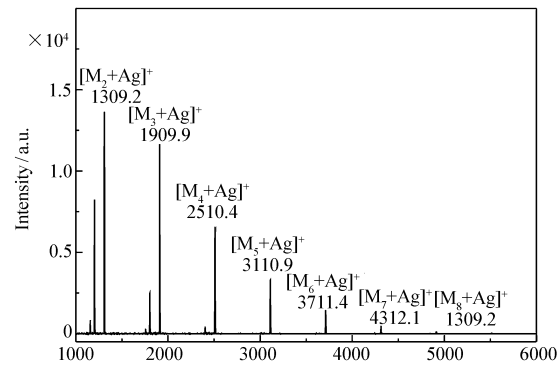


图3 c-PEKK-C 的 MALDI-TOF-MS 图, 三氟醋酸银为阳离子剂

Fig. 3 MALDI-TOF-MS of c-PEKK-C, silver trifluoroacetate as the cationization agent

式中, m 为环状低聚物的总质量, w 为聚合度为 n 的组分在产物中的质量分数, M_r 为重复单元的摩尔质量, V 为反应体系溶剂的体积, 计算结果如表 2 所示。使用 $\ln c_n$ 对 $\ln n$ 作图 (图 4) 与 J-S 理论相符, 得到的直线斜率为 $-\gamma$; γ 值越大, 越有利于生成小环; 由于成环反应在“拟高稀”条件下进行, 所得的 γ 为 5.93, 远远高于 J-S 理论预测值 2.5, 也高于文献[9-10]报道的 γ 值 3.52、3.40、2.60、3.09、2.78 和 2.63; 以上结果表明, 4,4'-二氟三苯二酮的单体结构更加有利于成环。

表 2 c-PEKK-C 的激光质谱分析及计算结果

Table 2 MALDI-TOF-MS analysis of c-PEKK-C and calculation result

	M_2	M_3	M_4	M_5	M_6	M_7
Measured value	1 202.4	1 803.2	2 403.8	3 004.4	3 605.1	4 205.0
Theoretical value	1 201.2	1 801.8	2 402.4	3 003.0	3 603.6	4 204.1
Mass fraction $w/\%$	62.91	22.47	9.46	3.50	1.18	0.47
$10^3 c_n / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	169.13	24.41	5.78	1.37	0.32	0.09

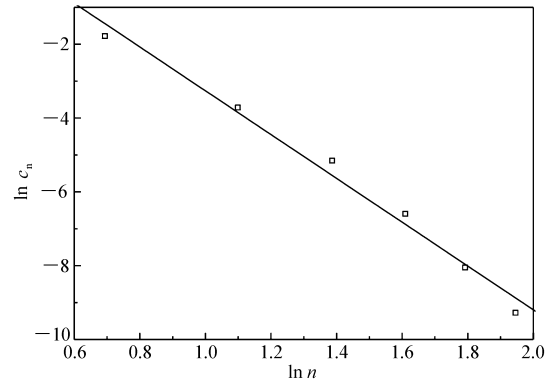


图4 c-PEKK-C 的 $\ln c_n$ 对 $\ln n$ 曲线

Fig. 4 Plot of $\ln c_n$ against $\ln n$ of c-PEKK-C

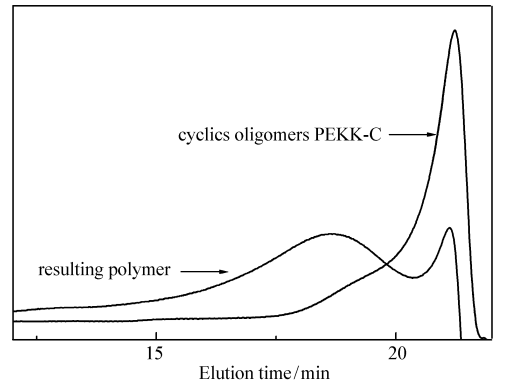


图5 ROP-PEKK-C 的 GPC 曲线

Fig. 5 GPC curve of ROP-PEKK-C

2.3 c-PEKK-C 的开环聚合

c-PEKK-C 由联苯二酚钾盐作为引发剂引发进行开环聚合。c-PEKK-C 中的醚键被对位吸电子的基团 ($^-\text{OPhPhO}^-$) 激活, 在亲核引发剂的进攻下醚键裂解。所以 c-PEKK-C 可以通过醚交换反应进行阴离子开环聚合 (如图 1)。表 3 所示, 开环聚合反应在 300 ~ 350 $^{\circ}\text{C}$ 下所得的聚合产物, 其质均相对分子质量

$M_w = 1.2 \times 10^5$,可溶于 THF 和 DMF 等溶剂中;而在 380 ℃ 下的开环聚合产物不溶于 THF 和 DMF 以及其它溶剂中,可能是温度过高,导致聚合产物交联,使其溶解性下降。图 5 为 ROP-PEKK-C 的 GPC 曲线,c-PEKK-C 经熔融开环聚合后,曲线上仍有相应于 c-PEKK-C 的峰存在,表明开环反应不完全;这是由于芳香环状齐聚物的熔融开环聚合反应是一个典型熵推动的平衡聚合反应所致。

表 3 不同条件下开环聚合反应结果

Table 3 Results of ring opening polymerization under different conditions

No.	Polymerization temperature/℃	Polymerization time/min	Product color	M_w	Solubility	
					THF	DMF
a	300	30	Beige	1.2×10^5	++	++
b	320	30	Puce	—	++	++
c	350	30	Black	—	+-	+-
d	380	30	Black	—	--	--

++ : dissolution; +- :partial dissolution; -- : insolubilization.

3 结 论

采用“拟高稀”技术,以 4,4'-二氟三苯二酮和酚酞为单体,通过溶液亲核缩聚反应高选择性地合成了酚酞基环状聚醚酮酞低聚物(c-PEKK-C),环化率为 78% 以上。MALDI-TOF-MS 检测到环状低聚物的聚合度为 2~8,且其中 85% 为环状二聚体和环状三聚体。由 J-S 高分子环化理论的计算结果所得的 γ 为 5.93,远远高于 J-S 理论预测值 2.5,证实了 4,4'-二氟三苯二酮的单体结构有利于生成环状化合物。c-PEKK-C 经熔融开环聚合生成了相应高相对分子质量的线性聚合物($M_w = 1.2 \times 10^5$)。

参 考 文 献

[1] WANG Honghua, GUO Qingzhong, CHEN Tianlu. Progress in Synthesis of Aromatic Cyclic Oligomers[J]. *Prog Chem*, 2005, **17**(4): 716-721 (in Chinese).
王红华, 郭庆中, 陈天禄. 芳香环状低聚体的制备方法[J]. 化学进展, 2005, **17**(4): 716-721.

[2] Li S H. Cyclic Aryl Ketone Oligomers Containing the ISO-Phthaloyl Moiety: Synthesis and Ring-Opening Polymerization [J]. *Adv Mater Res*, 2013, **781**: 411-414.

[3] Shukla D, Negi Y S, Uppadhyaya J S, et al. Synthesis and Modification of Poly(ether ether ketone) and Their Properties: A Review[J]. *Polym Rev*, 2012, **52**(2): 189-228.

[4] Brunelle D J. New Methods of Polymer Synthesis[M]. London: Blackie, 1995.

[5] Chen K, Du X S, Meng Y Z, et al. The Preparation and Characterization of Novel Cocyclic(arylene disulfide) oligomers[J]. *Polym Adv Technol*, 2003, **14**(2): 114-121.

[6] Bonauto D K, Brunelle D J. Hydroquinone-bisphenol Cyclic Copolycarbonate Oligomer; US Patent 4920200 [P]. 1990-4-24.

[7] Hoskins J N, Grayson S M. Cyclic Polyesters: Synthetic Approaches and Potential Applications[J]. *Polym Chem*, 2011, **2**(2): 289-299.

[8] Xu D, Li X, Gao C, et al. Development of an Efficient Route to Hyperbranched Poly(aryl ether ketone)s[J]. *High Perform Polym*, 2012, **24**(3): 188-193.

[9] GUO Qingzhong, CHEN Tianlu. Study on the Relationship Between Aromatic Cyclic Oligomers Distribution and Monomer Structure[J]. *Chem J Chinese Univ*, 2003, **24**(5): 909-912 (in Chinese).
郭庆中, 陈天禄. 芳香环状低聚物组分分布与单体结构关系的研究[J]. 高等学校化学学报, 2003, **24**(5): 909-912.

[10] GUO Qingzhong, XIAO Ying. Characterization of Cyclic(arylene ketone) Oligomers by Matrix- assisted Laser Desorption Ionization Time-of-flight Mass Spectrometry[J]. *J Wuhan Inst Technol*, 2011, **33**(5): 5-7 (in Chinese).
郭庆中, 肖颖. MALDI-TOF 质谱表征芳香环状聚醚酮低聚物及其组分分布[J]. 武汉工程大学学报, 2011, **33**(5): 5-7.

Synthesis and Ring-Opening Polymerization of Cyclic Phenolphthalein Poly(ether ketone ketone) Oligomers

LU Dandan^a, WANG Zhipeng^b, WANG Honghua^b, ZHOU Guangyuan^{b,c}, CUI Shanzi^{a*}

(^a*School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;*

^b*Changchun Institute of Applied Chemistry of Sciences,*

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

^c*Changzhou Institute of Energy Storage Materials & Devices, Changzhou 213002, China)*

Abstract Under pseudo high dilution conditions, cyclic oligomers of phenolphthalein poly(ether ketone ketone)s (c-PEKK-C) were synthesized from phenolphthalein and 4,4'-difluorotribenzodiketone (DFTBDK) with a cyclization ratio of 78%. MALDI-TOF MS characterization indicates that c-PEKK-C has a broad size distribution ($n = 2 \sim 8$) with cyclic dimers and trimers as main components (85%). The molecular structure of DFTBDK is prone to form cyclic structure that can be confirmed by Jacobson-Stockmayer theory. Melt ring-opening polymerization (ROP) (300 ~ 350 °C) of cyclic oligomers catalyzed by potassium 4,4'-biohenol gives the corresponding linear products with high relative molecular mass ($M_w 1.2 \times 10^5$).

Keywords aromatic cyclic oligomers, phenolphthalein poly(ether ketone ketone)s, pseudo high dilution technology

Received 2014-03-05; Revised 2014-05-14; Accepted 2014-07-10

Supported by Jilin Province Science and Technology Development Plan (No. 20130204029GX)

Corresponding author: CUI Shanzi, professor; Tel: 0431-85262796; E-mail: cui-shan-zi@163.com; Research interests: structure and properties of polymers