

PPO 的合成机理研究

王 晗, 刘 锋*

(郑州大学化学学院, 郑州 450001)

摘 要: 通过高相对分子质量聚苯醚(PPO)的合成实验制备了一系列不同低相对分子质量的 PPO 产物, 通过凝胶渗透色谱(GPC)监控 PPO 相对分子质量的变化, 结合产物的产率系统研究了聚合过程的链增长机理。结果表明, 链增长机理过程中, 再分配和重排机理并不是一直同时存在的, 此过程分为 3 个阶段: 再分配链增长、重排与再分配链增长、再分配动态平衡; 结合产率和 GPC 表征研究了链增长机理, 合理解释了合成产物相对分子质量的控制情况, 开辟了一种研究链增长机理的新思路。

关 键 词: 聚苯醚; 链增长机理; 产率; 相对分子质量控制

中图分类号: TQ326.5 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-9278(2019)11-0022-06

DOI: 10.19491/j.issn.1001-9278.2019.11.005

Study on Synthetic Mechanisms of Poly(phenylene oxide)

WANG Han, LIU Feng*

(College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: A series of poly(phenylene oxide) (PPO) resins with different low molecular weights were prepared by using the high-molecular-weight PPO, and their molecular weights were monitored by GPC during the synthetic process. Furthermore, the chain-growth mechanisms in the polymerization process were studied systematically. The investigation results indicated that the redistribution and rearrangement mechanisms did not always exist simultaneously in the process of chain growth. The process could be divided into the following three stages: redistribution chain growth, rearrangement and redistribution chain growths and dynamic equilibrium of redistribution. The molecular-weight control of the synthesized PPO could be reasonably explained by a combination of productivity and GPC characterization for the chain growth. This work opens up a new insight into the study of chain-growth mechanisms.

Key words: poly(phenylene oxide); chain-growth mechanism; yield; molecular-weight control

0 前言

均相均聚法通常是高相对分子质量 PPO 的合成方式, 此方法合成操作简便, 无需苛刻条件即能得到目标产物。此方式可以通过控制反应时间合成一系列不同相对分子质量的产物, 李宁^[1]合成了一种低相对分子质量 PPO, 通过研究影响聚合反应的因素确定了最佳合成工艺, 产率为 70 % 左右, 但其并没有解释产物偏低等问题。

目前, PPO 的聚合机理普遍被认为是氧化耦合和

链增长机理^[2-4]。如图 1 所示, 氧化耦合机理是以酚类的脱氢缩聚, 酚类化合物的活泼氢在氧化剂和催化剂的作用下, 通过此方式, 以脱氢单元为重复单元, 形成自由基, 从而形成聚合物。当发生 C—O 耦合, 生成的中间体是 4-(2,6-二甲苯氧基)-2,6-二甲苯酚(DPP)二聚体, DPP 再进一步链增长成主产物 PPO; 当发生 C—C 耦合, 生成的是副产物 3,3',5,5'-四甲基-4,4'-联苯醌(DPQ)。

通过自由基的耦合会生成一种中间体(醌缩酮), 此中间体不稳定, 会迅速解离, 但每个中间体之间也会重新进行耦合, 即可能单个中间体分解为原始的自由基, 同时 2 个中间体会继续耦合成 4 个聚合度的新中间体, 以同样的方式分解成三聚体和单

收稿日期: 2019-06-03

* 联系人, liufeng @ zzu. edu. cn

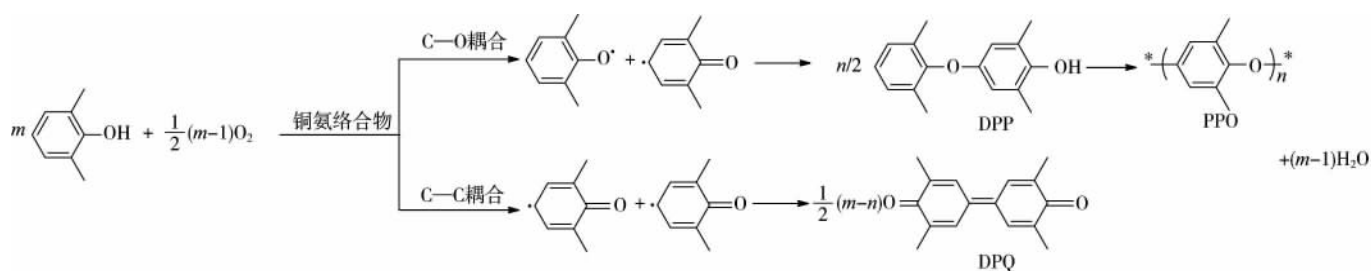


图 1 DMP 的氧化耦合路线

Fig. 1 DMP oxidative coupling route

体,还可能会分解成 2 个二聚体。同理,三聚体可偶合成 6 个聚合度的中间体,再解离成四聚体和二聚体,以此方式进行不断地链增长(图 2)。不管解离成的单体还是低聚物,都可以继续被氧化耦合。因此,聚合反应的初期,会存在多种不同聚合度的低

聚物,此过程被称为再分配链增长,此过程相对分子质量增长方式为逐步增长,类似于缩聚反应的特点^[5-6]。Copper^[7]研究了单体与低聚物之间会发生一种动态平衡,提出了此再分配的链增长具有可逆性的特点(图 3)。

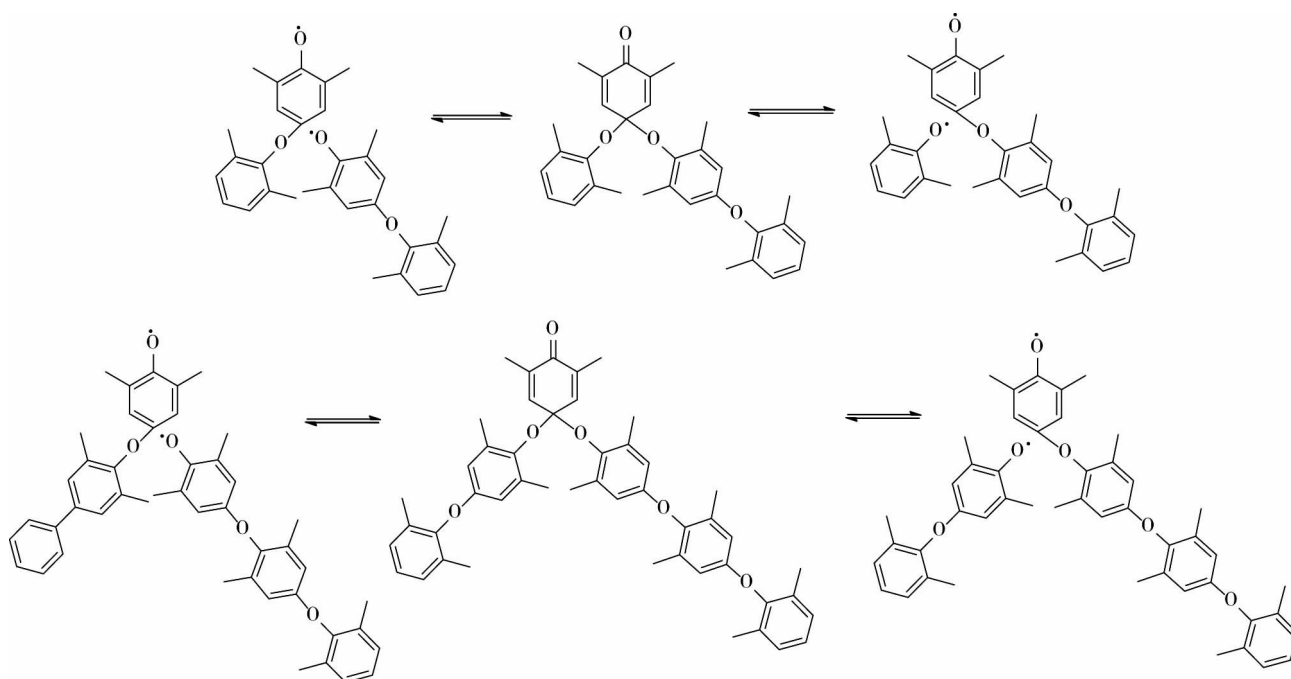


图 2 再分配链的增长历程

Fig. 2 Growth process of redistribution chain

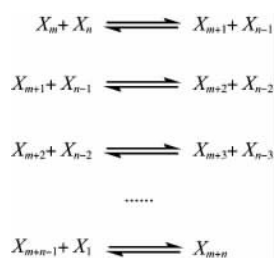


图 3 再分配平衡反应式

Fig. 3 Redistribution equilibrium reaction

与再分配链增长相同,醌缩酮中间体是由 2 个自由基耦合而成。2 个二聚体中间体进行耦合形成新的四聚体中间体,而四聚体中含有羰基的氧原子进攻醌键对位碳原子,导致二者之间相连的醚键断裂,产生重排效应,以烯醇式异构的方式将原本存在的环己二烯结构转化为苯酚结构^[8],如图 4。此过程增长方式的特点是相对分子质量呈倍数增加。

目前,大多数的研究表明,再分配和重排链增长是同时存在的,但是否从始至终同时存在还没有具体研究。因此,对于链增长机理的研究是很有理论意义的。

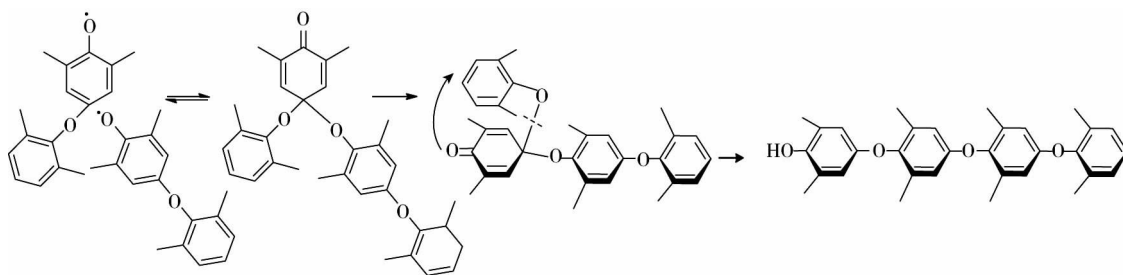


图4 重排链的增长过程

Fig. 4 Growth process of rearrangement chain

1 实验部分

1.1 主要原料

2,6-二甲基苯酚(DMP),工业级,上海飞歌化学有限公司;

氯化亚铜(CuCl),分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;

吡啶(Py),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

甲苯,工业级,国药集团有限公司;

甲醇,工业级,天津市风船化学科技有限公司;

四氢呋喃(THF),分析纯,国药集团有限公司;

氧气,高纯,郑州瑞卡福公司;

冰醋酸,分析纯,国药集团有限公司。

1.2 主要设备及仪器

分析天平,AL-104,梅特勒-托利多仪器厂;

循环水真空泵,SHZ-D(Ⅲ),巩义豫华仪器厂;

真空干燥箱,DZF-6000,上海新苗医疗器械制造有限公司;

水浴锅,KHW-D-1,苏州江东精密仪器有限公司;

机械搅拌,DF-101S,郑州长城工贸有限公司;

凝胶渗透色谱仪,Agilent 1200 LC,安捷伦科技有限公司;

核磁共振仪,Bruker Avance (400 MHz),瑞士布鲁克公司;

傅里叶变换红外光谱吸收仪(FTIR),Spectrum Two,美国PE公司。

1.3 样品制备

常温下,称量 0.6 g CuCl ,量取 48 mL Py、200 mL 甲苯加入带有机械搅拌的四口瓶中,通入氧气,溶液从淡绿色立即变为深绿色,体系在 30 °C 下保温;称量 20 g DMP、100 mL 甲苯进行充分溶解,升温至 30 °C,将 DMP 甲苯溶液加入四口瓶中,溶液变为褐色,数分钟后,溶液透明,呈红棕色,底部伴有砖红色沉淀出现;反应过程中,每 20 min 用注射器取样 30 mL 于烧杯中,

立即加入适量乙酸至体系为中性;分别将酸化后的样品滴加到 6 倍体积的甲醇中,产物呈淡黄色固体析出,抽滤,用甲醇和水分别洗涤 3 次,120 °C 的真空烘箱中烘至恒重。

1.4 性能测试与结构表征

核磁氢谱($^1\text{H-NMR}$)分析:以含内标四甲基硅的氘代氯仿为溶剂,室温下在核磁共振仪上测定;

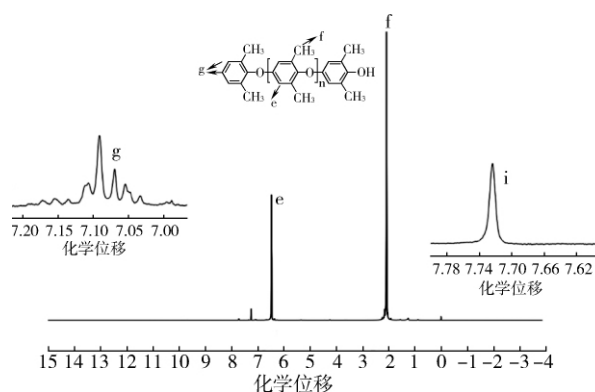
FTIR 分析:采用压片法室温下在 FTIR 中测定,扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} ,分辨率为 0.003 5 cm^{-1} ;

GPC 分析:GPC 校正曲线以单分散的聚苯乙烯(PS)作为标准样,测定温度为 38 °C,流动相为四氢呋喃,设定流动速率为 1 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 $^1\text{H-NMR}$ 分析

由图 5 可以看出,产物苯环氢对应的化学位移是 $\delta=6.46$ (e),其甲基氢上的化学位移是 $\delta=2.07$ (f)。积分面积 $\text{He}:\text{Hf}=1:3$,符合 PPO 结构中的比例,说明产物是 PPO。在 $\delta=7.04\sim 7.15$ (g)处代表 PPO 末端苯环氢,此处可判定单体是否聚合。另外,在 $\delta=7.73$ (i)处是副产物 DPQ 的苯环氢。

图5 产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图Fig. 5 $^1\text{H-NMR}$ spectra of polymerized products

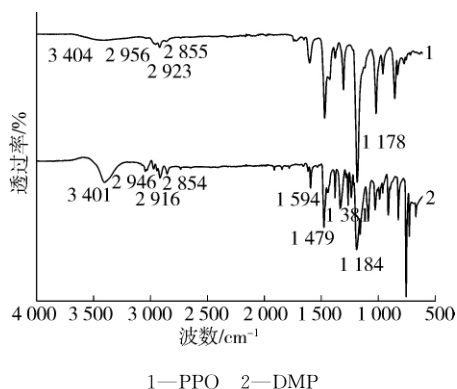


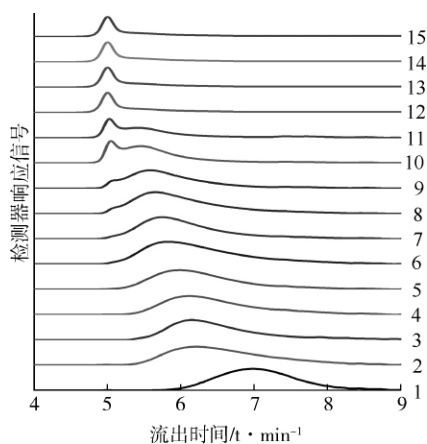
图 6 DMP 与 PPO 的 FTIR 谱图
Fig. 6 FTIR of DMP and PPO

2.2 FTIR 分析

由图 6 可知, DMP 羟基 O—H 的伸缩振动吸收峰为 3401 cm^{-1} , 其结构中 C—H 的伸缩振动吸收峰为 972 、 2946 、 2916 、 2854 cm^{-1} , 1594 、 1479 cm^{-1} 代表苯环的振动骨架, 1381 cm^{-1} 处吸收峰代表甲基的存在, 1184 cm^{-1} 的吸收峰代表 C—O 的伸缩振动。相比 DMP 的 FTIR 谱图, 3401 cm^{-1} 处的吸收峰减弱, 说明产物 PPO 的羟基密度减小, 单体发生了聚合。2956、2923、2855 cm^{-1} 处的吸收峰代表 C—H 的伸缩振动, 1178 cm^{-1} 处的吸收峰代表 Ar—O—Ar 的伸缩振动, 进一步说明单体聚合生成了产物 PPO。

2.3 GPC 分析

从图 7 以及表 1 中可以看出, 随着反应时间的推移, 相对分子质量、产率不断增大。在 20~140 min 时, 产率不断增大, 从 71.3 % 增长到 92.4 %, 在 140~



样品: 1—PPO-1 2—PPO-2 3—PPO-3 4—PPO-4 5—PPO-5
6—PPO-6 7—PPO-7 8—PPO-8 9—PPO-9 10—PPO-10
11—PPO-11 12—PPO-12 13—PPO-13 14—PPO-14 15—PPO-15

图 7 产物的 GPC 谱图

Fig. 7 GPC patterns of polymerization products

180 min 之间, 产率几乎保持不变, 在 180~240 min 之间, 产率进一步增大到 96.9 %, 在 260 min 时, 产率达到最大值 97.6, 之后产率保持不变。在 20~180 min 间, 相对分子质量呈阶梯式逐步增长, 在 200~260 min 间, 相对分子质量的增长方式呈倍数增长, 之后相对分子质量趋于不变。为了更好解释产率以及相对分子质量变化方式, 从分子增长方式的机理入手, 对聚合过程中反应液进行 GPC 监控, 进一步研究此现象。

表 1 产物的相关数据

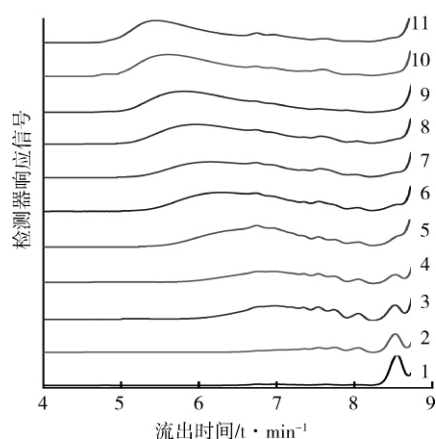
Tab. 1 Related data of polymerization products

样品名称	取样时间/ min	相对分子 质量/ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	相对分子 质量分布	聚合物 产率/%
PPO-1	20	1 358	1.61	71.3
PPO-2	40	2 546	1.64	74.6
PPO-3	60	3 217	1.69	79.4
PPO-4	80	4 313	1.70	83.5
PPO-5	100	5 456	1.73	87.6
PPO-6	120	6 230	1.75	90.2
PPO-7	140	7 436	1.76	92.4
PPO-8	160	8 625	1.78	92.6
PPO-9	180	9 533	1.83	92.5
PPO-10	200	14 568	1.81	94.8
PPO-11	220	18 534	1.52	96.4
PPO-12	240	35 892	1.21	96.9
PPO-13	260	36 134	1.20	97.6
PPO-14	280	36 192	1.19	97.5
PPO-15	300	36 177	1.20	97.7

2.4 链增长机理探究

2.4.1 再分配链增长过程

如图 8 所示, 在聚合前期, 通过及时取样进行 GPC 监测。随着单体的消耗, 不断形成低聚物, 在 GPC 监测发现, 在 6.5~8 min 保留时间内, 一直存在低聚物保留峰。这也验证了一种低聚物的聚合度不断增加, 另一种低聚物的聚合度就不断减小的再分配机理, 当一种低聚物再分配成一个单体自由基, 其继续与聚合度高的聚合物耦合, 这使得聚合物又增加了一个聚合度, 以此类推, 可得到较高相对分子质量的齐聚物, 因此在不断聚合过程中, GPC 中又出现了分布较为均匀的齐聚物。但单体和低聚物的峰还有一定的比例存在, 这



时间/min: 1—0 2—10 3—20 4—40 5—60 6—80
7—100 8—120 9—140 10—160 11—180

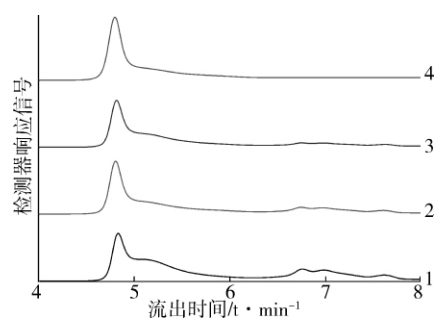
图 8 不同时间内取样反应液的 GPC 谱图

Fig. 8 GPC patterns of sampling reactions at different time

也解释了前期聚合产物产率低的原因,低聚物与没有参与聚合的单体不足以在沉淀剂中沉淀出来。随着进一步地聚合,单体逐步参与聚合,低聚物的含量也不断减少,但依然存在一定比例,几乎保持不变的原因,但齐聚物在不断左移,说明此时再分配过程依然生成了一定比例的低聚物。这也解释了此阶段产率不断增加,并最后基本保持不变的原因。可见,此过程主要存在的链增长方式是再分配链增长,相对分子质量呈阶梯式逐步增加。

2.4.2 重排与再分配链增长过程

在第一阶段讨论了再分配过程,阐明相对分子质量是逐步增加的,随着低聚物的不断消耗,峰不断左移。但此阶段监测到了双峰形态,如图 9 所示,峰形分为两部分,短时间内,高相对分子质量峰比例不断增加,相对相对分子质量较低聚合物比例迅速减小,发现



时间/min: 1—200 2—220 3—240 4—260

图 9 不同时间内取样反应液的 GPC 比较

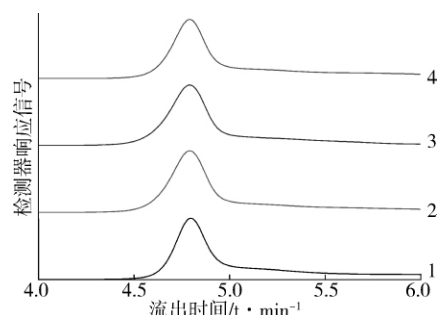
Fig. 9 Comparison of GPCs for sampling reactions at different time

2 种相对分子质量出峰时间几乎保持不变。再分配已经不能解释相对分子质量突然增大的现象,因此对双峰进行积分处理,发现 2 种峰的相对分子质量分别为 17 345 和 34 856,几乎呈倍数的关系,这验证了前言中讨论的重排链增长机理。当发生重排的过程中,发现 GPC 谱图中出峰时间 $t=6.5\sim 8$ 之间的低聚物峰也几乎消耗殆尽,说明剩余的低聚物参与了再分配过程,在低聚物耗尽,将反应液处理,计算产物产率高达 97.6%,这也解释了相对分子质量在 6 000~9 000 左右时,产率不到 93%,而生成高分子产物产率达到最大值的原因。因此,此过程是重排和再分配同时进行链增长的过程,只是重排过程占主导作用。

2.4.3 再分配动态平衡

经过重排后,由图 10 可以看出,随着反应时间的推移,高相对分子质量聚合物的出峰位置几乎没有发生变化,但还存在一部分聚合度偏低的聚合物没有完全进一步聚合,说明此时 2 种链增长均不再进行,也进一步验证再分配的可逆性,存在一种动态平衡过程,此时聚合物的聚合度保持不变。

综上所述,在聚合链增长过程中,再分配和重排过程并不是一直同时存在的,再分配可以单独存在,但重排过程伴随着再分配进行。由此可见,此均相合成方式在重排过程中的相对分子质量几乎是不可控的,在聚合前期和后期,相对分子质量是可以控制的。



时间/min: 1—280 2—300 3—320 4—340

图 10 不同时间内取样反应液 GPC 曲线

Fig. 10 GPC curves of sampling reactions at different time

3 结论

(1)通过 GPC 监测了聚合反应链增长的方式,发现是以再分配、再分配与重排、再分配动态平衡 3 个阶段进行聚合;

(2)聚合前期产物产率偏低、聚合后期产率增大的原因是聚合前期单体和低聚物只有部分消耗,而后期

单体和低聚物不断参与聚合,最后完全消耗,因此聚合

(3)通过机理的研究发现当重排出现时,相对分子质量几乎是不可控制的,再分配占主导作用时,相对分子质量是可以控制的。

参考文献:

- [1] 李 宁. 低分子量 PPO 的合成研究[D]. 西安:西北工业大学,2005.
- [2] 杨 勇,张洪彬,许东海. PPO 合成机理的研究进展[J]. 高分子通报,2012(11):32-39.
YANG Y, ZHANG H B, XU D H. Research Progress in Synthesis Mechanism of Polyphenylene Oxide[J]. Polymer Bulletin,2012(11):32-39.
- [3] TSUCHIDA E, KANEKO M, NISHIDE H. The Kinetics of the Oxidative Polymerization of 2,6-xyleneol with a Copper-amine Complex[J]. Macromol Chem Phys, 1972, 151 (1): 221-234.
- [4] SAITO K. New Synthesis of Poly (phenyleneoxide)s by

产物产率是在不断增长的,最后达到最高产率;

- Oxidative Polymerization Based on Green Chemistry[D]. Tokyo: Waseda University, 2004.
- [5] ARICK M R, WEISSMAN S I. Direct Measurement of the Rate of Hydrogen-atom Exchange Between a Phenol and Its Phenoxy Radical[J]. J Am Chem Soc, 1968, 90 (6):1 654-1 654.
- [6] VIERSEN F J, CHALLA G, REEDIJK J. Mechanistic Studies of the Oxidative-Coupling Polymerization of 2,6-Dimethylphenol. Part II. Specificity of the Reaction and Formation of Diphenylquinone[J]. Recueil Des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1999, 109(2):97-102.
- [7] COOPER G D, BLANCHARD H S, ENDRES G F, et al. The Oxidative Coupling of 2,6-xyleneol, a Novel Mechanism[J]. J Am Chem Soc, 1965, 87 (17): 3 996-3 998.
- [8] MIJS W J, VAN LOHUIZEN O E, BUSSINK J, et al. The Catalytic Oxidation of 4-aryloxyphenols[J]. Tetrahedron, 1967, 23(5): 2 253-2 264.

《中国塑料》中英文摘要书写要求

1 中文摘要的具体编写要求

- (1)摘要应具有独立性和自含性,即不阅读报告、论文的全文,就能获得必要的信息。摘要中有数据、有结论,是一篇完整的短文,可以独立使用,可以引用,可以用于工艺推广;
- (2)摘要应尽量简单,第一句话应避免重复题名或题名中的一部分,开门见山,删掉课题研究的背景信息;例如,文章的题目为“六种聚丙烯的性能研究”,摘要的第一句为“对六种聚丙烯的性能进行了研究”;
- (3)摘要只叙述新信息和发现,应删除或减少原来的研究细节;
- (4)摘要应包含与文章同等量的主要信息,供读者确定有无必要阅读全文,也供文摘等二次文献采用。摘要一般应说明研究工作目的、实验方法、设备、材料、结果和最终结论等,而重点是结果和结论;
- (5)摘要中只出现最关键的数据;
- (6)摘要不需要自己标榜自己的研究成果,如“实验结果将对塑料工业的发展具有重大促进作用”等;
- (7)摘要中不能出现图、表、参考文献的数据;
- (8)摘要中的内容应在正文中出现,不表述个人观点,不能对正文进行补充和修改;
- (9)摘要中的缩写在第一次出现时要有全称;
- (10)摘要不能与结论过多重复。

例如 摘 要:研究了聚丙烯/聚烯烃热塑性弹性体/纳米 CaCO_3 (PP/POE/纳米 CaCO_3)复合材料的流变学行为,探讨了纳米 CaCO_3 、POE 添加量、剪切速率和温度对复合材料黏度的影响。实验数据显示,在较低剪切速率下,随纳米 CaCO_3 添加量的增加,体系熔体黏度增加;在较高剪切速率下,随纳米 CaCO_3 添加量的增加,体系黏度降低;增加 POE 添加量,复合体系的熔体黏度增大;纳米 CaCO_3 的加入使复合体系的非牛顿指数减小,非牛顿性增强。PP/POE/纳米 CaCO_3 (100/10/10 质量份数,下同)体系具有高流动性,熔体流动速率为 19.58 g/(10 min)。

2 英文题名及英文摘要的编写要求

- (1)英文题名以短语为主,尤以名词短语为主,即题名基本上由 1 个或几个名词加上其前置和/或后置定语构成,如“Thermodynamic Characteristics of Heated-treated PVA Film”;
- (2)在能够准确反映文章内容的前提下,字数越少越好,一般不超过 2 行,14 个字;
- (3)冠词可用可不用时均不用,如“The Application of PP in the Automobiles in China”中的 2 个冠词都可以不用;
- (4)除本专业公认的缩略语外,不能用缩略语;
- (5)英文摘要应是中文摘要的转译,要简洁、准确译出,考虑到英文语法或文字的要求,不必逐字对应,一般 150~180 字为宜;
- (6)英文摘要中时态也以简练为佳,常用一般现在时、一般过去时,少用现在完成时和过去完成时,其他时态基本不用;
- (7)原来摘要的首句多用第三人称 This paper……等开头,现在倾向于采用更简洁的被动语态或原形动词开头。
- (8)行文时最好不用第一人称,以方便文摘刊物的编辑刊用。