

文章编号: 1000-5862(2013) 01-0084-05

环己基双酚及其共聚芳酯的合成与性能研究

周丽云, 谢明隆, 詹美栋, 王 蓉, 宋 琰*

(江西师范大学化学化工学院 江西 南昌 330022)

摘要: 以环己酮和苯酚为原料合成高纯度的环己基双酚(BHPC), 然后以 BHPC、间苯二甲酰氯(IPC) 和对苯二甲酰氯(TPC) 为单体, 采用相转移催化界面缩聚法合成共聚芳酯。用 FT-IR、 ^1H NMR、DSC、TGA 及力学性能测试等对聚合物的结构和性能进行了表征。研究结果表明: 在优化条件下, 可制得玻璃化转变温度 215.2 $^{\circ}\text{C}$ 、5% 热失重温度 480.4 $^{\circ}\text{C}$ 的环己基双酚型共聚芳酯。该聚芳酯具有良好的耐高温、高的透光率和紫外屏蔽性能。

关键词: 环己基双酚; 共聚芳酯; 耐高温透明材料; 结构与性能

中图分类号: O 631

文献标志码: A

0 引言

以聚合物材料的结构与性能之间的关系研究为基础, 设计合成结构新颖的功能性单体, 通过共聚、均聚及接枝等方法合成新型耐高温、高强度、透明度好的聚合物材料具有重要的实际应用价值。高纯度 1,1-二(4-羟基苯基) 环己烷(环己基双酚, BHPC) 是合成高性能环氧树脂、聚芳醚酮(PEK)、聚芳酯及聚碳酸酯的关键单体。Kazuhiko Yao 等^[1]报道了以苯酚和环己酮为原料, 氯化氢为催化剂, 硫醇为助催化剂, 制备高纯度 BHPC 的方法。张毅等^[2]用氯化氢为催化剂, 2-巯基乙醇为助催化剂, 甲苯为溶剂合成 BHPC, 收率达到 97.28%, HPLC 纯度达到 98.13%, 但其缺点是 2-巯基乙醇用量大, 纯度尚达不到聚合级。众所周知, 作为合成高分子材料的单体对其纯度有极高要求, 最为可靠的方法是通过聚合反应来直接检测。

本文对上述方法加以改进, 以干燥的氯化氢为催化剂, 巯基乙酸作为助催化剂, 二氯乙烷为溶剂, 粗产物经乙醇/二氯乙烷(体积比为 50%: 50%) 重结晶制备得到高纯度 BHPC。采用相转移催化界面缩聚法, 与间苯二甲酰氯(IPC)、对苯二甲酰氯(TPC) 共缩聚合成环己基双酚型共聚芳酯(PAR-C)。结果表明: 合成的高相对分子质量共聚芳酯具

有优良的机械力学性能、高的透明性及紫外线屏蔽性能, 与双酚 A 型共聚芳酯^[3-6]、聚碳酸酯^[7-9] 相比耐热性能有较大幅度的提高。

1 实验部分

1.1 主要原料

环己酮: 分析纯, 西陇化工股份有限公司; 苯酚: 天津市福晨化学试剂厂; 巯基乙酸: 诸城市众鑫工贸有限公司; 二氯乙烷(DCE): 工业品, 重蒸后加 0.4 nm 分子筛干燥备用。其它试剂均为市售, 未经处理直接使用。

1.2 主要仪器

Perkin-Elmer SP one FT-IR 光谱仪: 美国 PE 公司, KBr 压片, 扫描范围 500 ~ 4 000 cm^{-1} ; Bruker Avance 400 MHz 型核磁共振谱仪: 瑞士, $\text{CF}_3\text{COOD}/\text{CDCl}_3$ (体积比 1: 1) 为溶剂, TMS 为内标; 紫外-可见分光光度计: Lambda35, Perkin Elmer Co. Singapore; Netzsch DSC 200 F3 型差示扫描量热仪: 德国, 氮气气氛, 气体流速为 20 mL/min, 升降温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 岛津 DT-40 型热分析仪: 日本, 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 氮气气氛; 对数比浓粘度(η_{inh}): 将共聚物溶于 $V_{\text{四氯乙烷}}: V_{\text{苯酚}} = 1: 1$ 的混合溶剂中, 配成 0.5 g/dL 溶液, 在(25 \pm 1) $^{\circ}\text{C}$ 恒温水槽中用乌氏粘度计测

收稿日期: 2012-11-24

基金项目: 国家自然科学基金(51003044), 江西省教育厅科技课题(GJJ12193), 航空科学基金(2011ZF56026) 和 2012 年度国家人力资源和社会保障部归国留学生科技活动择优资助项目。

作者简介: 宋 琰(1975-), 女, 江苏江阴人, 副教授, 博士, 主要从事功能高分子材料和纳米材料研究。

定 按公式 $\eta_{inh} = c^{-1} \ln(t_1/t_0)$ 计算.

1.3 环己基双酚(BHPC)的合成

参照文献[2]的方法,在干燥洁净的三口瓶中,加入 84.600 g (0.90 mol) 苯酚、100 mL 二氯乙烷、1.500 g 巯基乙酸,搅拌下通入干燥的氯化氢气体,使反应液中的氯化氢达到饱和.在恒压滴液漏斗中加入 29.400 g (0.30 mol) 环己酮、30 mL 二氯乙烷,在 20~30 °C 下,缓慢滴入三口瓶中.升温至 30~40 °C,搅拌反应 5 h,停止通入氯化氢.继续升温至 50~60 °C,搅拌反应 2 h,冷却至室温,加入 150 mL 的去离子水,用稀 NaOH 中和至 pH 值为 6~7.静置分层,用去离子水洗涤有机层 3~5 次,蒸馏浓缩后得到白色晶体 BHPC 77.400 g,产率为 96.2%.

1.4 环己基双酚型共聚芳酯(PAR-C)的合成

参照文献[3]的方法,在装有电动搅拌器、回流

冷凝管的洁净三口瓶中加入 BHPC 10.00 mmol (2.680 g)、22.00 mmol (0.880 g) NaOH、15 mL 去离子水及 0.015 g 氯化苄基三乙铵,搅拌使双酚单体溶解配成水相.

将 3.06 mmol (0.621 g) TPC 和 7.14 mmol (1.450 g) IPC 溶于 40 mL DCE 配成有机相,在快速搅拌下用恒压滴液漏斗慢慢滴加到上述水相中.

在 5~25 °C 下搅拌 4~5 h 后用适量的苯酚钠封端反应 1 h,用甲酸调节 pH 值至 3~5,用去离子水洗涤有机相 3~5 次,水浴加热蒸出 DCE,析出的树脂经捣碎、甲醇抽提、100 °C 下真空干燥 4 h,得白色固体状聚合物 3.765 g,收率 >98%.

共聚物的结构单元见图 1.

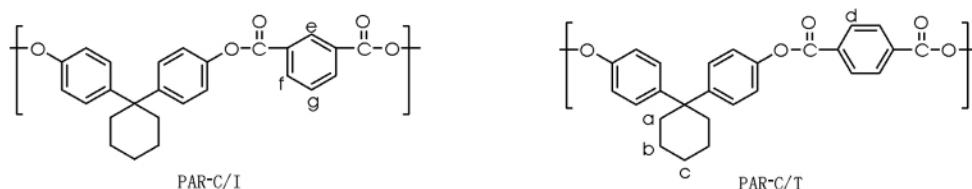


图1 PAR-C 的结构单元

1.5 BHPC 共聚芳酯薄膜的制备

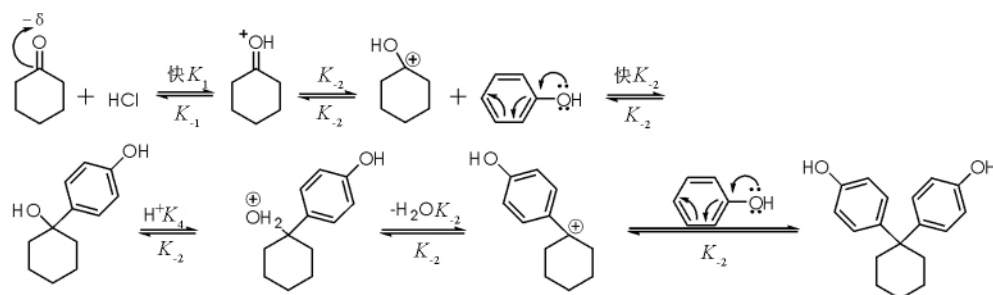
将树脂配成 15 % 的 CHCl_3 溶液,在洁净的玻璃板上流涎成膜,待溶剂挥发后脱膜^[10].将膜在 120 °C 下真空干燥 4 h,在 180 °C 下热处理 2 h,将膜裁成 10 mm × 5 mm 试样条进行力学性能及紫外-可见光透光率测试.

2 结果与讨论

2.1 合成反应机理的探讨

环己酮和苯酚缩合反应合成 BHPC 属不饱和羰

基碳原子上的亲核加成-消去反应,环己酮与苯酚的理论摩尔配比为 1:2,可能的反应机理如 Scheme 1 所示,其中 K_1 、 K_4 为富电子氧原子接受一个氢质子的快速平衡过程, K_2 、 K_5 是比较慢的产生碳正离子活泼中间体的过程, K_3 、 K_6 是碳正离子进攻苯酚对位的亲电取代反应步.从反应机理分析可知,在反应过程中, $K_1 \sim K_5$ 均为平衡反应,增加酸的浓度有利于 K_1 、 K_4 反应步,增加苯酚的用量可以提高 K_3 、 K_6 的反应速度,可以推测 K_2 、 K_5 是速度决定步.



Scheme1 BHPC 的合成反应机理示意图

图3 PAR-C 的核磁谱图

表 3 PAR-C 的¹H NMR 归属

δ	2.310	1.593	1.529	8.320	9.004	8.438 ~ 8.457	7.650 ~ 7.687
归属	H(a)	H(b)	H(c)	H(d)	H(e)	H(f)	H(g)
S	3.14	5.99	6.03	1.82	1.0	2.00	1.00

表 4 PAR-C 的热性能

类别	$\eta_{inh}/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_d/^\circ\text{C}$	$T_g/^\circ\text{C}$
PAR-C	0.69	480.4	215.2
PAR-A ^[3] *	1.83	408.1	197.7

* 双酚 A 型共聚芳酯; T_g : 玻璃化转变温度; T_d : 5% 热失重温度.

2.6 PAR-C 的力学性能和紫外-可见光光谱分析

共聚物的力学性能试验结果表明,PAR-C 薄膜具有优良的力学性能,其拉伸强度达 61.8 MPa,断裂伸长率为 13.0%,弹性模量为 1.2 GPa.

共聚物的紫外-可见光光谱分析如图 4 所示,由图 4 可知,PAR-C/A 具有优良的紫外屏蔽性,在 400 nm 以上的可见光区的透光率达到 85.27%.

2.7 PAR-C 的溶解性

PAR-C 的溶解性测试结果见表 4. 在室温下,共聚芳酯能溶于氯代烃和强极性非质子性溶剂中,而不溶于酮类、醇类溶剂中,共聚物可采用溶剂法也可以采用熔融法加工成型.

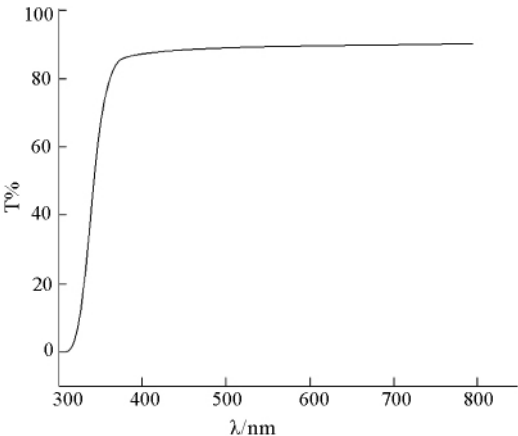


图 4 PAR-C 的 UV-vis 谱图

表 5 共聚物 PAR-C 的溶解性

溶剂	DCM	CHCl ₃	NMP	DMF	DMAc	THF	Toluene	EtOH	Acetone
溶解性	+	+	+ -	+ -	+ -	+ -	+ -	-	-

* + Soluble at room temperature; + -: Swell at room temperature; -: Insoluble at room temperature.

3 结论

以氯化氢气体为催化剂, 巯基乙酸为助催化剂, 二氯乙烷为溶剂, 苯酚与环己酮的摩尔质量比为 3.0: 1.0, 可高产率地合成环己基双酚(BHPC). 经过乙醇/二氯乙烷重结晶提纯后, 可以作为合成环己基双酚型共聚芳酯(PAR-C) 的单体.

环己基双酚型共聚芳酯具有较高的 T_g 和 T_d , 耐热性能优良, 能溶解于氯仿等常见的有机溶剂中, 可采用熔融法和溶剂法加工成型, 制得的薄膜具有优良的机械力学性能和高的透明性, 在机械制造、太阳能利用、医疗器材、交通运输等领域有广阔的应用前景.

4 参考文献

[1] Kazuhiko Yao, Tooru Nakaguchi, Kenji Ekawa. Method for producing high purity 1,1-bis(4-hydroxyphenyl) Cyclohexanes: US 6 875 896 B2 [P]. 2005-04-05.

[2] 张毅, 李祥高, 徐德顺. 含环烷基双酚类化合物的制备 [J]. 功能材料, 2006, 7(37): 1078-1080.

[3] 黄桂贤, 宋琰. 不同封端剂对双酚 A 型聚芳酯结构与性能的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(5): 44-49.

[4] 周丽云, 王乐, 宋琰, 等. 双酚 A 型聚芳酯/半芳香族聚酰胺共聚物的合成与性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(2): 26-30.

[5] 王乐, 宋琰, 宋才生. 粘度法测定双酚 A 型聚芳酯相对分子质量的研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学

- 版 2011, 35(6): 551-555.
- [6] 徐玲, 宋才生, 黄红, 等. 高摩尔质量双苯酚 A 型聚芳酯的合成工艺研究 [J]. 塑工业, 2008, 36(4): 13-16.
- [7] 雷佑安, 熊传溪, 曾繁涤, 等. 透明耐热 PC/PA 合金的性能研究 [J]. 功能材料, 2008, 9(39): 1497-1503.
- [8] Krefeld D F, Mettmann U W, et al. Del Polycarbonate from dihy droxy diphenyl cycloalkane: US 5126428 [P]. 1992-06-30.
- [9] McGreal M E, Niederl V, Niederl J B. Condensations of ketones with phenols [J]. J Am Chem Soc, 1939, 61(2): 345-348.
- [10] 张萍, 吴林波, 卜志扬, 等. 界面缩聚法制备间苯二甲酰双酚酸酯聚芳酯 [J]. 高分子学报, 2008, 12: 1135-1141.

Synthesis and Properties of Polyarylester/Dihydroxy Diphenyl Cycloalkane Copolymers

ZHOU Li-yun, XIE Ming-long, ZHAN Mei-dong, WANG Rong, SONG Cheng*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

Abstract: An improved process of synthesis of 1,1-bis-(4'-hydroxyphenyl)-cyclohexane (BHPC) from cyclohexanone and phenol has been reported in this paper. A novel BHPC-polyarylester (PAR-C) were synthesized by means of interfacial polycondensation of BHPC, terephthaloyl chloride (TPC) and isophthaloyl chloride (IPC), which was catalyzed by the phase transfer catalyst. The copolymers were characterized by fourier transform infrared spectrophotometer (FT-IR), hydrogen nuclear magnetic resonance (^1H NMR), thermal gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The results showed that the glass transition temperature (T_g) of the copolymers is 215.2 °C and the decomposition temperature (T_d) at 5 % weight loss is 480.4 °C and η_{inh} is 0.69. The PAR-C showed excellent thermal behavior, high light transmittance and the ultraviolet shielding performance.

Key words: 1,1-bis-(4'-hydroxyphenyl)-cyclohexane; BHPC-polyarylester; high temperature resistant transparent material; synthesis and property

(责任编辑: 刘显亮)