

# 聚(对苯二甲酸-1,3-丙二酯)环状低聚物的合成、表征和开环聚合反应

宛新华 曹郁 章斐 孙玲 周其凤

(北京大学化学与分子工程学院高分子科学与工程系, 北京 100871)

**摘要** 探索了由对苯二甲酰氯和1,3-丙二醇在“假高稀”条件下合成聚(对苯二甲酸-1,3-丙二酯)(PTT)环状低聚物的可行性。通过柱色谱分离了环状低聚物和线形低聚物;用核磁共振、质谱和元素分析表征了产物的化学结构;用GPC和HPLC研究了不同大小环的分布,发现在本文实验条件下合成的PTT环状低聚物主要由二、三、四、五和七聚体构成,其中环状三聚体含量最多,没有发现环状六聚体的存在。PTT环状低聚物的熔程为92.3~222.6℃,熔融后是无色、透明的低粘度液体。于250℃将PTT环状低聚物分别在辛酸亚锡、1-乙基-3-(3-二甲氨基)丙基碳二亚胺、钛酸四丁酯和三氧化二锑催化下进行开环聚合反应,制备了特性粘数为0.18~0.49 dL/g的聚合物。

**关键词** 聚(对苯二甲酸-1,3-丙二酯);环状低聚物;开环聚合反应;基质辅助激光解吸飞行时间质谱仪

**中图分类号** O631

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2002)01-0147-05

环状低聚物的粘度低,生成聚合物时没有小分子副产物放出,所以可以通过反应注射成型(RIM)、树脂传递模塑(RTM)等工艺制备薄壁、精巧的制品,在工程塑料的生产方面具有重要的意义,它们的合成与开环聚合反应是近年来十分活跃的研究课题<sup>[1~5]</sup>。基于对苯二甲酸或间苯二甲酸与脂肪族二醇的聚酯,早在20世纪五、六十年代,Ross等<sup>[6]</sup>、Repin等<sup>[7]</sup>、Binns等<sup>[8]</sup>和Goodman等<sup>[9]</sup>就分别从PET切片中分离出环状三聚体和二聚体,Wick和Zeitler<sup>[10]</sup>进一步研究了13种聚酯的环状低聚物的分离和表征,Zahn等<sup>[11]</sup>合成了PBT环状四聚体,Peebles等<sup>[12]</sup>研究了镁盐对反应的影响,但反应物和产物的浓度都很低,产率也不高。此外,Semlyen等<sup>[13,14]</sup>研究了利用聚酯在高沸点溶剂中的解聚-成环反应制备环状低聚物的方法。但直到1991年,Brunelle等<sup>[15,16]</sup>将他们发现的在“假高稀”(pseudo-high dilution)条件下合成聚碳酸酯环状低聚物(产率高达85%,线形低聚物的含量仅为0.01%~0.03%)的方法应用到聚酯环状低聚物的合成上,聚酯环状低聚物的研究才接近实用阶段。先后合成出的有PET,PBT,PEN和PBN环状低聚物等,产率可达50%~75%<sup>[17~21]</sup>。最近,我们<sup>[22]</sup>报道了聚(对苯二甲酸-1,4-环己烷二甲酯)环状低聚物的合成、表征和开环聚合反应。聚(对苯二甲酸-1,3-丙二酯)(PTT)是聚酯家族中的一个新成员,它可以通过1,3-丙二醇与对苯二甲酸直接缩聚或与对苯二甲酸二甲酯酯交换制得<sup>[23,24]</sup>。在其同系物中,只有PTT主链上亚甲基的个数为奇数。当受到外力作用时,链构象的改变与具有偶数亚甲基的其它聚酯不同,因而具有独特的力学行为,在某些方面兼具聚酰胺和聚酯的性质。本文探索了在“假高稀”条件下合成PTT环状低聚物的可行性,用柱色谱分离了环状低聚物和线形低聚物,综合应用NMR、MS、元素分析和GPC、HPLC方法,表征了目标产物的结构和不同大小环状低聚物的相对含量,研究了环状低聚物的开环聚合反应活性。

## 1 实验部分

### 1.1 溶剂和试剂

1,3-丙二醇(北京化工厂,99%),CaO回流8h后,减压蒸馏,收集130~134℃/4.666Pa馏分;

收稿日期:2000-03-08

基金项目:国家自然科学基金(批准号:29874003)和教育部博士学科点专项基金(批准号:99000136)资助

联系人简介:宛新华(1964年出生),男,博士,教授,博士生导师,主要从事液晶高分子和控制结构、形状确定高分子的合成及功能化研究

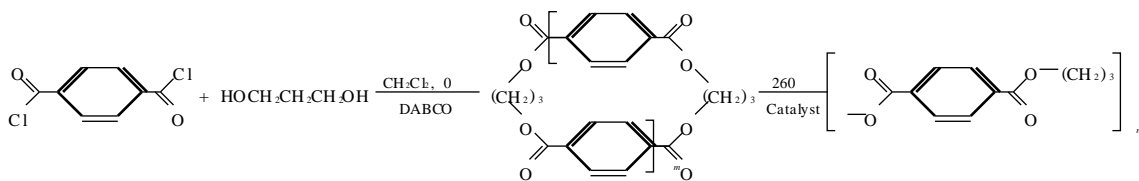
吡啶(ANALAR, 99%)和三乙胺(北京化工厂, 99%),  $\text{CaH}_2$  回流 8 h 后常压蒸馏; 1, 4-二氮二环[2, 2]辛烷(DABCO)(ACROS, 99%), 减压升华提纯; 二氯甲烷(北京化工厂, 99%), 无水  $\text{CaCl}_2$  干燥 24 h 后, 常压蒸馏; 对苯二甲酰氯(TPC)(Aldrich, 99%),  $\text{CCl}_4$  重结晶提纯; 1-乙氧基-3-氯四丁基二锡氧烷参考文献[25]的方法合成; 辛酸亚锡( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , Sigma, 99%)、钛酸四丁酯(北京化工厂, 98%)使用前在氮气保护下减压蒸馏 其它溶剂和试剂除非特别注明, 使用前未经任何处理

## 1.2 测试仪器

Bruker ARX 400 核磁共振仪( $\text{CDCl}_3$  为溶剂, TMS 为内标); Bruker BIFLEX III MALDI-TOF 基质辅助激光解吸飞行时间质谱仪, 1, 8, 9-蒽三酚为基质; Elementar Vario EL 元素分析仪; TA DSC2010 差示扫描量热仪, 氮气氛围, 升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ; Hewlett-Packard HP1100 高压液相色谱仪, 流动相为 THF/ $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  (体积比为 50:10:40), 流速  $1\text{ mL}/\text{min}$ , UV 检测器

## 1.3 合成与分离

向装有 2 个恒压滴液漏斗的两口圆底烧瓶中加入 50 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  冰水浴冷却 电磁搅拌, 于 30 min 内将 4.06 g (20 mmol) TPC 在 75 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中的溶液和 1.52 g (20 mmol) 丙二醇 6 mL (72 mmol) 吡啶在 75 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中的溶液分别从 2 个恒压滴液漏斗缓慢、等速地滴入反应瓶中 滴毕后, 常温反应 2 h 旋干溶剂, 残余物用稀盐酸、去离子水洗涤数次, 干燥 粗品用色谱柱分离(固定相: 硅胶 H, 展开剂:  $\text{CHCl}_3$ ), 得到 PTT 环状低聚物 0.87 g, 产率 21.0%。反应式如 Scheme 1 所示



Scheme 1 Synthetic route of PTT

## 1.4 开环聚合反应

称取 0.36 g ( $1.7 \times 10^{-3}\text{ mol}$ ) 充分干燥的 PTT 环状低聚物和  $1.7 \times 10^{-5}\text{ mol}$  催化剂, 与 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  在聚合管中混合均匀, 旋干溶剂, 用高纯氮置换 3 次后封管, 于  $250^\circ\text{C}$  反应 15 min 用 10 mL 四氯乙烷/苯酚(质量比为 50:50)混合溶剂溶解反应物, 在甲醇中沉淀, 过滤、洗涤、干燥后称重, 计算产率

## 1.5 PTT 特性粘数的测定

聚合物的特性粘数用乌氏粘度计测定 质量浓度:  $5\text{ g/L}$ ; 溶剂: 四氯乙烷/苯酚(质量比为 50:50); 温度:  $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 。

# 2 结果与讨论

## 2.1 合成、分离与结构表征

PTT 环状低聚物是通过 1, 3-丙二醇与对苯二甲酰氯在二氯甲烷中的溶液缩聚反应合成的 Brunelle 等<sup>[16]</sup>和 Brittain 等<sup>[26]</sup>研究了催化剂对酰氯与醇之间进行的酯化反应速度的影响, 他们发现当分别以三乙胺和吡啶催化苯甲酰氯和丁二醇的室温酯化反应时, 1 h 后分别只能得到 5% 和 11% 的丁二醇二苯甲酯, 完全反应则至少需要 24 h; 而用位阻较小的胺(如 DABCO 或喹啉环)做催化剂, 15 min 就可以反应完全 Brunelle 等将 DABCO 用在 PBT 和 PET 环状低聚物的合成方面, 不仅反应速度增加, 而且环状化合物的产率大幅度提高 本文选用 DABCO 作为催化剂, 同时还作为  $\text{HCl}$  吸收剂 为了增加产率, 反应时控制 1, 3-丙二醇和对苯二甲酰氯的滴加速度, 使之在体系中的浓度保持一致 为了防止酰氯的水解, 所用的试剂和溶剂必须充分干燥, 反应时注意隔绝空气

粗产品中除了有 PTT 环状低聚物外, 可能还有线形低聚物和高分子量聚合物 高分子量聚合物和大部分线形低聚物不溶于  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 可以很容易用过滤方法除去 滤液中主要为环状低聚物和少量线形低聚物 后者分子的末端或者是羟基或者是羧基, 极性较前者大, 在用  $\text{CHCl}_3$  展开的硅胶薄层色谱

板上几乎不移动, 因此很容易用柱色谱除去。元素分析结果表明, 经柱色谱分离提纯样品的碳、氢含量分别为 63.93% 和 4.95%, 与理论值 64.07% 和 4.88% 非常接近。

图 1 是经柱色谱分离的 PTT 环状低聚物的  $^1\text{H}$  NMR 谱图。位于  $\delta$  7.64~8.06 的多重峰对应着苯环上 4 个氢的共振吸收; 位于 4.51~4.62 处的多重峰是 1,3-丙二醇上与氧相连的亚甲基上氢的吸收峰; 而 2.24~2.31 处的多重峰则是 1,3-丙二醇的中间亚甲基上氢的共振吸收。核磁图上没有羟基和羧基的特征峰, 这些结果与目标产物的结构一致。

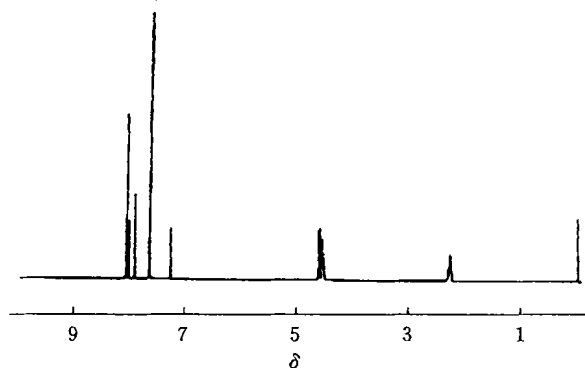


Fig 1  $^1\text{H}$  NMR spectrum of PTT cyclic oligomers

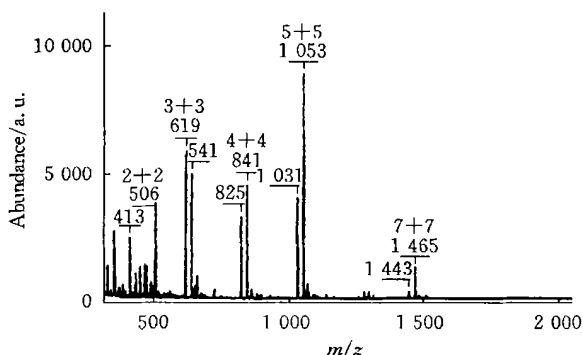


Fig 2 Mass spectrum of PTT cyclic oligomers

图 2 是 PTT 环状低聚物的质谱图。对应着 PTT 链节分子量(206.19)的 2, 3, 4, 5 和 7 倍处有一系列规则的谱线, 说明用前述方法合成的环状低聚物主要由二聚体、三聚体、四聚体、五聚体和七聚体构成。基质辅助激光解吸/飞行时间质谱采用的是软解离技术, 检测到的主要是分子离子峰和缔合离子峰。这些峰的强度很大, 占总离子流的绝大部分, 其它碎片离子则很少, 所以根据离子流强度可以定性地推知样品中各组分的含量。从图 2 可以看到, 环状三聚体是反应产物的主要成分。

## 2.2 环状低聚物的分布

环状低聚物的分布对其加工温度窗口的选择具有直接的影响。早期关于环状低聚物的研究工作主要集中在具有确定大小的环状低聚体的合成、分离与表征方面, 20 世纪 80 年代中期以后工作重点逐渐转移到环状低聚体混合物的合成与开环聚合反应方面。与制备单分散的环状低聚物相比, 从应用的角度考虑, 后者具有两方面的优点: (1) 不需要费时、费力地将各个环状低聚体分离出来; (2) 混合物的熔点通常较某一单一化合物的低, 要求的流动温度和进一步反应的温度相应较低。图 3 是环状低聚物的 GPC 曲线, 其上有 5 个相互重叠的峰, 说明至少有 5 种不同大小的环状低聚体。虽然 5 个峰重叠在一起, 定量分析有一定的困难, 但从峰高可以清楚地看出, 分子量最小的组分含量最少, 分子量第二小的组分含量最多。

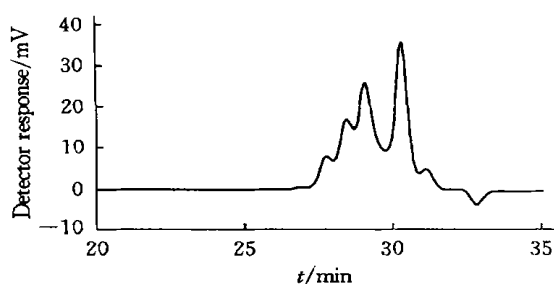


Fig 3 Gel permeation chromatography trace of PTT cyclic oligomers

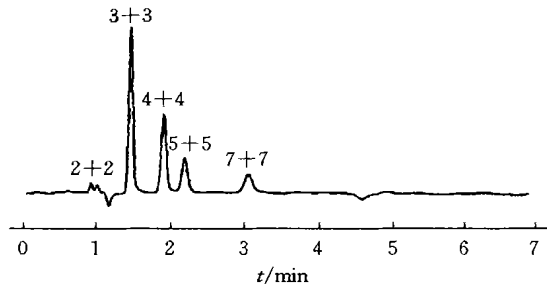


Fig 4 High pressure liquid chromatography trace of PTT cyclic oligomers

图 4 是环状低聚物的 HPLC 曲线, 其上有 5 个完全分离的吸收峰。为了确认每个峰所对应的是哪种化合物, 用 HPLC 制备色谱收集了在不同时间流出的样品, 然后用质谱检测其分子量。发现流出时间从小到大, 各峰所代表的分别是环状二聚体、三聚体、四聚体、五聚体和七聚体。从峰的面积算出各环状低聚物的含量, 结果列在表 1 中。环状三聚体的含量最大(占 34.9%), 其它依次为四聚体、五聚体、七聚体和二聚体。

Table 1 Molecular weight analysis and ring size distributions for PTT cyclic oligomers

$m$	Individual cyclic oligomer (%)	Molecular weight	$m/z$ ( $MH^+$ )	$m/z$ ( $MNa^+$ )
2	12.8	412	413	
3	34.9	618	619	641
4	21.3	824	825	847
5	15.1	1 030	1 031	1 053
7	15.8	1 442	1 443	1 465

### 2.3 开环聚合反应

PTT 环状低聚物具有很好的热稳定性, 氮气氛下失重 5% 的温度为 320 °C。图 5 是 PTT 环状低聚物的第一次和第二次升温 DSC 曲线。208.4 °C 处有一大的吸热峰, 211.8 °C 和 222.6 °C 处各有一个相对较弱的肩峰; 此外, 在 92.3 °C 和 133.1 °C 处还有二个独立的小吸热峰, 可能与样品含有大小不同的环状低聚物有关。将熔融后的样品缓慢降至室温再升温, 所得 DSC 曲线的形状与第一次升温曲线基本相似, 说明在没加催化剂的情况下, 加热并不能使 PTT 环状低聚物开环聚合。

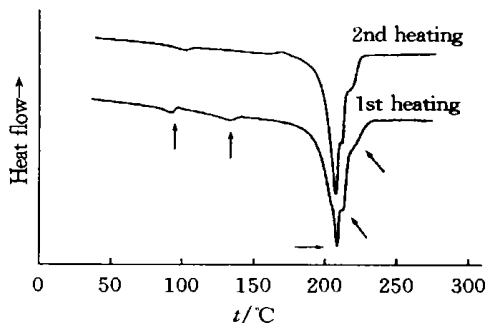


Fig 5 Differential scanning calorimetry analysis of PTT cyclics

表 2 列出了 PTT 环状低聚物在不同催化剂作用下开环聚合的结果。为了使单体与催化剂混合均匀, 聚合前先将它们在二氯甲烷中混合, 然后蒸去溶剂, 充分干燥, 在氮气保护下加热。Smith 等<sup>[23]</sup>的研究结果表明, 在用通常的直接缩聚或酯交换法制备 PTT 时, 反应温度应控制在 270 °C 以下, 否则产品泛黄。本文选择的反应温度是 250 °C。在 250 °C, PTT 环状低聚物是粘度很低的无色液体, 可用电磁搅拌器搅拌。随聚合反应的进行, 体系的粘度越来越大, 最终搅拌子不能转动。辛酸亚锡、1-乙基-3-氯四丁基锡氧烷、钛酸四丁酯和三氧化二锑四种催化剂都可以使 PTT 环状低聚物开环聚合, 但产率和所得聚合物的分子量差别较大。前二者的催化活性较低, 用它们做催化剂所得聚合物的特性粘数分别只有 0.27 和 0.18 dL/g。相对而言, 后二种催化剂的活性要高得多。在同样的反应条件下, 聚合物的特性粘数可达 0.48 和 0.49 dL/g, 转化率可达 89% 以上。

Table 2 Inherent viscosities of polyesters from ring opening polymerization of cyclic oligomers

No.	Catalyst	$[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	Conversion (%)
1	Sn(Oct) <sub>2</sub>	0.27	41
2	Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	0.18	32
3	ECTBDSO*	0.48	89
4	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.49	92

\* 1-Ethoxy-3-chlorotetrabutylstannoxane

综上所述, 我们用对苯二甲酰氯和 1,3-丙二醇在“假高稀”条件下合成了聚(对苯二甲酸-1,3-丙二酯)(PTT)环状低聚物, 用核磁共振、质谱和元素分析方法表征了产物的化学结构, 用 GPC 和 HPLC 方法研究了不同大小环状低聚物的相对含量, 用 TGA 和 DSC 方法研究了环状低聚物的热稳定性和相转变, 研究了 PTT 环状低聚物的开环聚合反应活性, 并在 250 °C 下, 分别由 1-乙基-3-氯四丁基锡氧烷和三氧化二锑催化制备了特性粘数分别为 0.48 和 0.49 dL/g 的聚合物。

### 参 考 文 献

- 1 Brunelle D. J.; Ed Ebdon J. R., New Methods of Polymer Synthesis[M], London: Blackie Academic & Professional, 1995, Chapter 6: 197—235
- 2 Brunelle D. J.; Evans T. L.; Eds Salamone J. C., Riffe J. S., Contemporary Topics in Polymer Science[M], New York: Plenum Press, 1992, 7: 5—19
- 3 CHEN Yu-Ping(陈雨萍), WEI Wei(魏 玮), LI Ge(李 革). Acta Polymerica Sinica(高分子学报)[J], 1997, (2): 240—244
- 4 JIANG Hong-Miao(姜洪淼), LIU Tian-Xi(刘天西), CHEN Tian-Lu(陈天禄) et al. Chemical Journal of Chinese Universities(高

- 等学校化学学报[J], 1996, **17**(8): 1 310—1 313
- 5 L I Chun-Rong (李春荣), HUANG J ia-Xian (黄家贤), TANG Xin-Yu (汤新宇). . Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)[J], 1999, **15**(4): 26—29
- 6 Ross S. D., Coburn E. R., Leach W. A. *et al.* J. Polym. Sci [J], 1954, **13**: 406—407
- 7 Repin H., Papanikolaou E. J. Polym. Sci., Polym. Chem. [J], 1969, **7**: 3 426—3 427
- 8 Binns G. L., Frost J. S., Smith F. S. *et al.* Polymer[J], 1966, **7**: 583—585
- 9 Goodman I., Nesbitt B. F. Polymer[J], 1960, **1**: 384—396
- 10 Wick G., Zeitler H. Angew. Makromol. Chem. [J], 1983, **112**: 59—94
- 11 Meraskentis E., Zahn H. J. Polym. Sci., Polym. Chem. [J], 1966, **4**: 1 890—1 891
- 12 Peebles L. H. Jr., Huffinan M. W., Ablett L. T. J. Polym. Sci., Polym. Chem. [J], 1969, **7**: 479—496
- 13 Hamilton S. C., Samlyen J. A. Polymer[J], 1997, **38**: 1 685—1 691
- 14 Bryant J. J. L., Samlyen J. A. Polymer[J], 1997, **38**: 2 475—2 482
- 15 Brunelle D. J., Bradt J. E. U. S. Patent[P], 5 039 783(1991)
- 16 Brunelle D. J., Bradt J. E., Serth-Guzzo J. *et al.* Macromolecules[J], 1998, **31**: 4 782—4 790
- 17 Brunelle, D. J., Bradt, J. E., Serth-Guzzo, J. *et al.* Polym. Prepr [J], 1997, **38**: 381—382
- 18 Wilson P. A., Brittain W. J. Polym. Prep. [J], 1995, **26**: 136—137
- 19 Hubbard P. A., Brittain W. J., Simonsick W. J. Polym. Prep. [J], 1996, **37**: 238—239
- 20 Hubbard P. A., Brittain W. J., Simonsick W. J. Jr. *et al.* Macromolecules[J], 1996, **29**: 8 304—8 307
- 21 Brunelle D. J., Takekoshi, T. U. S. Patent 5 407 984[P], 1995
- 22 Wan X. H., Yang Y., Tu H. L. *et al.* J. Polym. Sci., Polym. Chem. [J], 2000, **38**: 1 828—1 833
- 23 Smith J. G., Kibler C. J., Sublett R. J. J. Polym. Sci., Polym. Chem. [J], 1966, **4**: 1 851—1 859
- 24 Traub H. L., Hirt P., Herlinger H. *et al.* Die Angewandte Makromolekulare Chemie[J], 1995, **230**: 179—187
- 25 Okawara R., Wada M. J. Organometal. Chem. [J], 1963, **1**: 81—84
- 26 Hubbard P., Brittain W. J. J. Org. Chem. [J], 1998, **63**: 677—683

## Synthesis, Characterization and Ring-opening Polymerization of Poly(trimethylene terephthalate) Cyclic Oligomers

WAN Xin-Hua<sup>\*</sup>, CAO Yu, ZHANG Fei, SUN Ling, ZHOU Qi-Feng

(Department of Polymer Science & Engineering, College of Chemistry & Molecular Engineering,  
Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract** Cyclic oligomers of poly(trimethylene terephthalate) (PTT) were prepared by reaction of 1, 3-propanediol with terephthaloyl chloride (TPC) under diluted conditions and separated from the linear products by silica gel column. The structures of PTT oligomeric cyclics were confirmed by means of <sup>1</sup>H NMR, mass spectrometry, and elementary analysis. Cyclic dimer, trimer, tetramer, pentamer and heptamer were further separated by gel permeation chromatography and high performance liquid chromatography. They were found to constitute most of the cyclic mixtures with a preponderance of the cyclic trimer. The cyclic oligomers melt at 92.3~222.6 °C, providing liquids of low viscosity. Ring opening polymerization was carried out by heating the sample mixtures at 250 °C for 15 minutes in the presence of conventionally used catalysts, such as Sn(Oct)<sub>2</sub>, 1-ethoxy-3-chlorotetrabutylstannoxane, Ti(OBu)<sub>4</sub> and antimony oxide. The inherent viscosity of PTT prepared via ring-opening polymerization was as high as 0.49 dL/g.

**Keywords** Poly(trimethylene terephthalate); Cyclic oligomers; Ring-opening polymerization; Matrix-assisted laser desorption/ionization-time of flight mass spectrometry

(Ed: H, L)