

9,9-二(4-羟基苯基)咕吨、1,4-二(4-氟苯甲酰基)苯和 双酚 A 三元共聚物聚醚醚酮酮的合成与表征*

刘 妍 盛寿日** 赖志华 刘晓玲 宋才生

(江西师范大学化学化工学院 南昌 330022)

摘 要 通过亲核取代反应,将9,9-二(4-羟基苯基)咕吨(BHPX)、1,4-二(4-氟苯甲酰基)苯和双酚A(BPA)进行三元共缩聚反应,合成了几种主链含二甲基甲烷和咕吨结构的聚醚醚酮酮无规共聚物(PEKK-X/PEKK-A),并以FTIR、DSC、TG、WAXD等对其结构和性能进行了表征.结果表明,共聚物的玻璃化转变温度(T_g)为185~218℃,均为无定形结构,其数均分子量为39500~41600,多分散性指数为1.94~2.05.在氮气、空气气氛中,在430℃之前不分解,5%的热失重温度(T_{d5})分别为490~511℃、480~505℃,在氮气中700℃时的残炭率均在40%以上;在常温下易溶于非质子极性溶剂(如NMP和DMAc)以及极性较弱的溶剂(如THF和CHCl₃)中.共聚物均可通过溶液浇铸成膜,所得到的薄膜韧性好,透明且耐折,其拉伸强度为58~75 MPa,杨氏膜量为1.95~2.70 GPa,断裂伸长率为8%~13%.当双酚单体BHPX和BPA摩尔比为60/40~50/50时,所得到的PEKK-X/PEKK-A共聚物更有潜在的应用前景.

关键词 聚醚醚酮酮,9,9-二(4-羟基苯基)咕吨,双酚A,无规共聚物

聚醚酮(PEK)作为一类耐高温特种工程塑料,具有优异的热、电、机械性能,在电子电器、宇航、核能等高科技领域有着广泛的应用^[1].传统的PEK、聚醚酮酮(PEKK)和聚醚醚酮(PEEK)等由于其主链的规整性和刚性,使其难溶难熔,给加工和应用带来一定的困难.近几十年来,人们不断开发新的品种,通过在聚合物分子主链中引入柔性的醚键、砜基、取代侧基(苯基、三氟甲基、甲基等)^[2~6]或者引入扭曲、非平面的联苯、三苯基氧化膦、萘环、氮杂萘环等结构^[7~9],以及引入酚酞和亚苄基等Cardo型基团来不同程度地提高PEK的溶解性,从而改善其的加工性能^[10~12].共聚不仅能拓展聚合物的新品种,还可改善材料的使用和加工性能.最近,我们报道了基于双酚单体——BHPX的几种含咕吨结构PEK-X^[13],具有良好的耐热性、力学性能和溶解性.双酚A(BPA)作为一种生产多种高分子材料的单体,廉价易得.为了进一步研发不同性能的耐高温材料和降低成本,本文通过BHPX、1,4-二(4-氟苯甲酰基)苯和BPA进行三元共缩聚反应,合成了几种不同比例的主链含二甲基甲烷和咕吨结构单元的聚醚醚酮酮无规共聚物(PEKK-X/PEKK-A),并研

究了其组成和性能的关系.

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

BHPX^[13]和1,4-二(4-氟苯甲酰基)苯(mp = 219~220℃)为本实验室制备;BPA(AR级,北京市化工厂);环丁砜(TMS),天津化学试剂厂产品,使用前经精制;甲苯、无水碳酸钾、无水乙醇等(AR级,上海医药集团上海化学试剂公司).

红外光谱用Perkin-Elmer SP One傅里叶变换红外光谱仪(KBr压片)测定;核磁共振谱用Bruker Avance 400 MHz核磁共振谱仪(CDCl₃作溶剂,TMS为内标)测定;示差扫描量热分析(DSC)在Perkin-Elmer Pyris 1差热扫描量热仪(温度范围50~350℃)上进行,将试样加热至350℃,淬灭后进行第二次扫描,取其扫描图谱作为测试结果;热重分析(TGA)采用Perkin-Elmer TGA 7热失重仪测定;力学性能用日本岛津AG-2000 A型万能电子试验机上测定(6 mm×60 mm×0.06 mm薄膜,拉伸速度为50 mm/min);广角X-射线衍射仪(WAXD)采用日本理学电机D/MAX-III B全自动X射线衍射仪(Cu靶K α ,电压

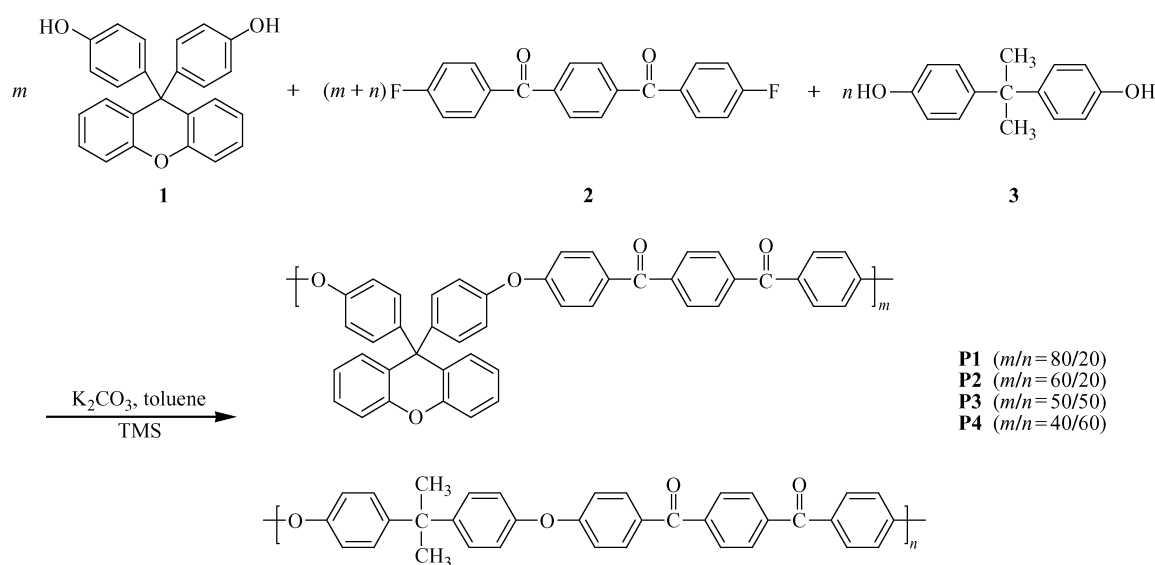
* 2009-08-03 收稿,2009-11-10 修稿;国家自然科学基金(基金号 20664001)、江西省教育厅科研基金(基金号 2007-123, GJJ08166 和 GJJ09138)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: shengsr@jxnu.edu.cn

为 30 kV, 电流为 15 mA), 扫描角度 $5^{\circ} \sim 40^{\circ}$; 分子量及其分布用 Waters 510 型高效液相色谱仪凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定 (流动相为四氢呋喃, 流速为 1.0 mL/min, 聚苯乙烯为标样); 聚合物对数比浓黏度 (η_{inh}) 的测定是称取 0.125 g 样品溶解在 25 mL 的 DMAc 中, 配成浓度为 0.5 g/dL 的溶液, 在恒温 (30 ± 0.1) $^{\circ}\text{C}$ 水浴中用乌氏黏度计 4 点法测定。

1.2 共聚物的合成

反应如示意图 1 所示。以共聚物 **P3** 的制备为例, 在装有机机械搅拌、温度计、油水分离器及氮气保护的 100 mL 三颈瓶中加入 BHPX (4.5802 g, 12.5 mmol), BPA (2.8536 g, 12.5 mmol),

1,4-二(4-氟苯酰基)苯 (8.0578 g, 25.0 mmol), K_2CO_3 (4.485 g, 32.5 mmol), 甲苯 (35 mL), TMS (45 mL), 在 N_2 保护下, 升温至 140°C , 共沸脱水 2 h, 再升温至 160°C , 将甲苯蒸掉, 然后升温至 200°C , 继续反应 3~4 h 左右, 得到黏度很大的聚合物溶液。将反应物倒入去离子水中, 粉碎, 用甲醇和去离子水回流洗涤多次, 于 120°C 真空干燥 10 h, 得到白色粉末状固体样品, 收率约为 96%。类似地, 按 1,4-二(4-氟苯酰基)苯 (25.0 mmol) 和两种双酚 (25.0 mmol) 投入, 通过调节 BHPX 和 BPA 的物质的量之比, 制备了几种不同组成含量的无规共聚物。



Scheme 1 The synthetic route of PEEKK-X/PEKK-A random copolymers

2 结果与讨论

2.1 共聚物的制备和结构分析

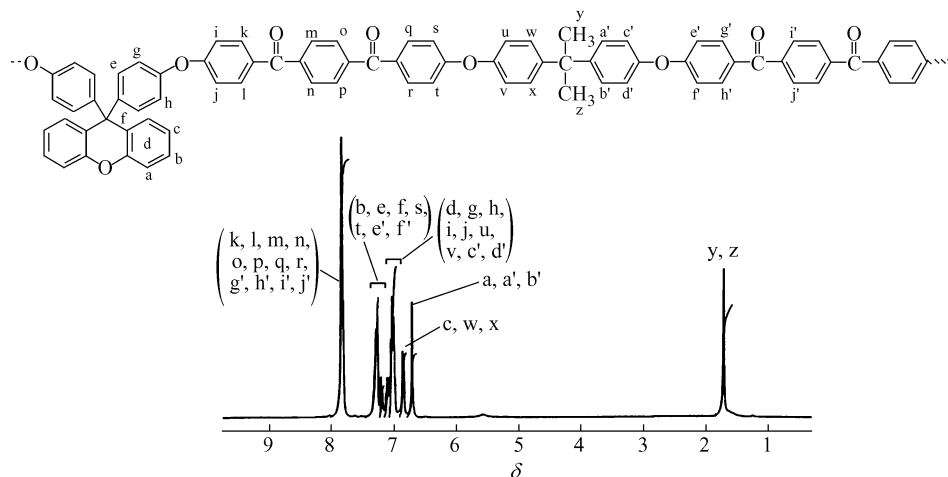
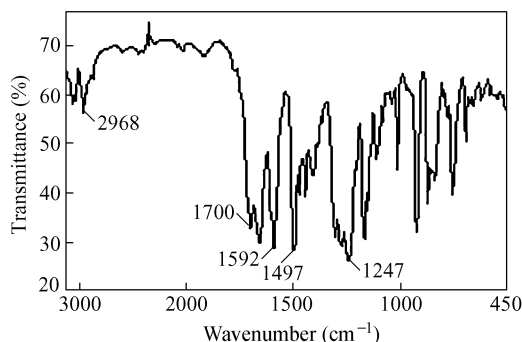
利用亲核取代反应, 以 TMS 为溶剂, 以无水碳酸钾作为双酚的成盐剂, 制得了 4 种主链含二甲基甲烷基和咕吨结构单元的聚醚醚酮酮共聚物 (PEKKK-X/PEKKK-A) (**P1** ~ **P4**), 其比浓对数黏度为 0.78~0.97 dL/g (表 1)。从表 1 可以看出, 在相同的反应条件下, 随着共聚单体 BPA 参加反应时物质的量的增加, 所对应共聚物的 η_{inh} 逐渐下降, 可能与 BPA 的相对活性较低有关, 但共聚物 (**P1** ~ **P4**) 的数均分子量均在 40000 左右, 分散度为 1.94~2.05, 符合 PEK 类高分子聚合物的要求。

Table 1 Physical properties of PEEKK-X/PEKKK-A copolymers

Polymer	Yield (%)	η_{inh} (dL/g)	M_w	M_n	M_w/M_n
P1	97	0.97	81200	40500	2.00
P2	97	0.90	80800	41600	1.94
P3	96	0.85	81000	39600	2.05
P4	95	0.78	80300	39500	2.03

共聚物 **P3** 的 $^1\text{H-NMR}$ 见图 1 所示, 其积分曲线从低场到高场所有氢数目的比例与聚合物分子结构中氢的数目一致, 印证了共聚物的预期结构。

共聚物 **P3** 的红外光谱 (图 2) 在 1700 cm^{-1} 处出现羰基的特征吸收峰, 在 1592 和 1497 cm^{-1} 处出现苯环的骨架振动吸收峰, 在 1247 cm^{-1} 处出现芳醚的特征伸缩振动吸收峰, 在 2968 cm^{-1} 处出现甲基的不对称伸缩振动吸收峰, 进一步证明单体之间发生了缩聚反应, 生成了相应的聚合物。

Fig. 1 ^1H -NMR spectrum of PEEKK-X/PEKK-A copolymer (**P3**)Fig. 2 FTIR spectrum of copolymer (**P3**)

2.2 共聚物的热性能

DSC 测试结果(图3)中只有一个玻璃化转变温度(T_g)而无熔融温度,说明上述4种新型的PEKK-X/PEKK-A无规共聚物均为无定形结构,其 T_g 为185~218℃,高于传统的PEEK的 T_g (143℃),这表明咕吨侧基的引入增加了位阻,使大分子链段不易运动。但是,随着主链中二甲基甲烷基含量的增加,共聚物的 T_g 呈现逐渐下降的

趋势,这可能是二甲基甲烷基的存在,进一步增大了分子间的距离,减少了分子间的作用力,促进了大分子链段的运动。

聚合物的TG测试结果(表2)表明,共聚物具有良好的热稳定性,4种共聚物在氮气和空气气氛中,直到430℃时才有明显的失重,表明在此温度之前聚合物并未发生分解,而且主链中的二甲基甲烷基和咕吨基团的比例并未明显影响到共聚物初始分解的温度。

从表2可以看出,在氮气和空气气氛中,共聚物5%的热失重温度(T_{d5})分别为490~511℃、480~505℃。此外,在氮气中,共聚物在700℃时的残炭率均在40%以上。而且,共聚物在 T_g 以上、分解温度以下有较宽的温度区间,有利于其加工成型。结合共聚物的耐热性分析并考虑单体的成本,当双酚单体BHPX和BPA摩尔比为60/40~50/50时,所得共聚物(**P2**和**P3**)更有潜在的应用价值。

Table 2 Thermal properties of PEEKK-X/PEKK-A copolymers

Polymer	T_g^a (°C)	T_{onset}^b (°C)	T_{d5}^c (°C)	T_{d5}^d (°C)	T_{d10}^e (°C)	R_w^f (%)
P1	218	437	511	505	525	40.2
P2	203	438	503	500	513	42.2
P3	195	440	500	495	512	46.3
P4	185	430	490	480	513	41.4

^a From the second heating trace of DSC measurements at a heating rate of 20 K/min in N_2 ; ^b Temperature at which polymer begins to decompose under N_2 ; ^c 5% Weight loss temperatures measured by TGA at a heating rate of 10 K/min in N_2 ; ^d 5% Weight loss temperatures measured by TGA at a heating rate of 10 K/min in air; ^e 10% Weight loss temperatures measured by TGA at a heating rate of 10 K/min in N_2 ; ^f Residual weight percentages at 700℃ under N_2

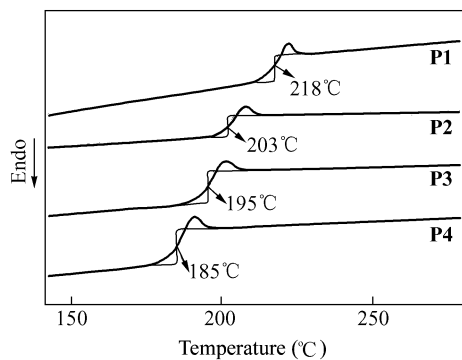


Fig. 3 DSC curves of copolymers (P1 ~ P4)

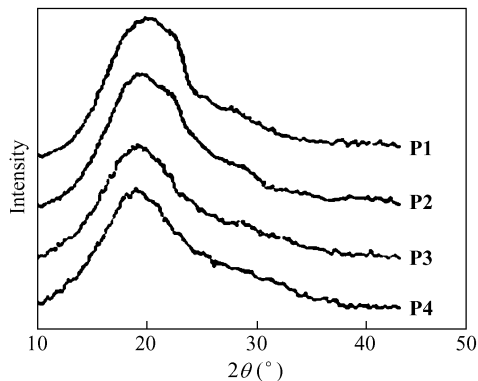


Fig. 4 WXAD patterns of copolymers (P1 ~ P4)

2.3 共聚物的结晶性能

WAXD 分析(图 4)为一个宽大的弥散峰,说明共聚物均为无定形结构,其原因主要是主链中庞大的咕吨侧基、柔性的醚键和二甲基甲烷基等存在,使得大分子间距离增大,导致了聚合物的分子间作用力减弱,破坏了高分子主链的规整性,使聚合物不再结晶,这与 DSC 测试结果吻合。

2.4 共聚物的溶解性和力学性能

将 0.01 g 聚合物加入 1 mL 溶剂中,测试结果(表 3)表明,在室温下,所有共聚物均不溶于

DMSO、苯酮、甲醇和甲苯,易溶于非质子极性溶剂(如 NMP 和 DMAc)中,而且,在极性较弱的溶剂如 THF、CH₂Cl₂、CHCl₃ 中也有很好的溶解能力,这表明咕吨、二甲基甲烷等基团的引入使得大分子链之间排列不紧密,导致溶剂分子容易渗入,使得聚合物在有机溶剂中的溶解能力得以增加,这也极大地改善了该类聚合物的加工性能。从表 3 可以看出,大分子主链中二甲基甲烷基团含量的多少对共聚物的溶解性并没有产生明显影响。

Table 3 Solubility behavior of PEEKK-X/PEKK-A copolymers^a

Polymer	DMF	DMAc	NMP	DMSO	THF	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	Acetone	MeOH	Toluene
P1	+	+	+	—	+	+	+	—	—	—
P2	+	+	+	—	+	+	+	—	—	—
P3	+	+	+	—	+	+	+	—	—	—
P4	+	+	+	—	+	+	+	—	—	—

^a + At room temperature soluble; — Insoluble even on heating

共聚物良好的溶解性能使该聚合物可通过溶液浇铸的方法制备膜材料,4 种聚合物的 CHCl₃ 溶液均可制得均匀、透明的韧性薄膜。力学性能测试(表 4)获得其拉伸强度为 58 ~ 75 MPa,杨氏膜量为 1.95 ~ 2.70 GPa,断裂伸长率为 8% ~ 13%,表明上述 PEEKK-X/PEKK-A 共聚物仍具有良好的拉伸强度和较好的韧性,保持了聚芳醚酮良

好的力学性能,可作为一类新型的高性能膜材料。共聚物随着分子主链中二甲基甲烷基团的含量增加,其机械强度逐渐下降。显然,扭曲、非平面的二甲基甲烷基结构单元进一步导致了大分子链之间作用力的减弱。表 4 还表明,当双酚单体 BHPX 和 BPA 摩尔比为 80/20 ~ 50/50 时,所得到的共聚物具有较好的机械力学性能。

Table 4 Mechanical properties of PEEKK-X/PEKK-A copolymers

Polymer	Tensile strength (MPa)	Young's Modulus (GPa)	Elongation at break (%)
P1	75	2.68	13
P2	73	2.70	12
P3	72	2.68	11
P4	58	1.95	8

3 结论

将 9, 9-二(4-羟基苯基)咕吨、1, 4-二(4-氟苯甲酰基)苯与双酚 A 进行三元共缩聚反应, 制得了 4 种新型主链含咕吨和二甲基甲烷结构的 Cardo 型 PEEKK-X/PEKK-A 共聚物. 所得共聚物均为无定形结构, 其 T_g 为 185 ~ 218℃, 可溶于 NMP、DMF、CHCl₃、THF 等溶剂中. 双酚 A 作为第

三单体, 对含咕吨结构的 PEEKK 进行改性后, 仍具有良好的耐热性和机械力学性能, 有利于降低聚合物的生产成本, 尤其是当双酚单体 BHPX 和 BPA 摩尔比为 60/40 ~ 50/50 时, 所得到的 PEEKK-X/PEKK-A 的共聚物有望作为一类新型可加工性的高性能聚合物材料, 在高技术领域里有着潜在的应用前景.

REFERENCES

- 1 Miyatake K, Hay A S. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2001, 39: 3770 ~ 3775
- 2 Zhang Shaoyin(张绍印), Jian Xigao(蹇锡高), Xiao Shude(肖树德), Wang Huiming(王慧明), Zhang Jie(张杰). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (6): 842 ~ 844
- 3 Sheng Shouri(盛寿日), Kan Yiqiang(康宜强), Huang Zhenzhong(黄振中), Chen Guohua(陈国华), Song Caisheng(宋才生). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (5): 773 ~ 775
- 4 Wen H L, Song C S, Tong Y F, Chen L, Liu X L. J Appl Polym Sci, 2005, 96: 489 ~ 493
- 5 Liu B J, Wang G B, Hu W, Jin Y H, Chen C H, Jiang Z H, Zhang W J, Wu Z W, Wei Y. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2002, 40: 3392 ~ 3398
- 6 Rao V L, Sabeena P U, Saxena A, Gopalakrishnan C, Krishnan K, Ravindran P V, Ninan K N. Eur Polym J, 2004, 40: 2645 ~ 2651
- 7 Sun Hao(孙浩), Chen Xiaoting(陈晓婷), Tang Xudong(唐旭东), Wang Chunying(王春颖). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (1): 90 ~ 92
- 8 Cheng L, Ying L, Feng J, Wang C Y, Li J L, Xu Z. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2007, 45: 1525 ~ 1535
- 9 Zhang Ying(张莹), Liu Baijun(刘佰军), Zhang Yunhe(张云鹤), Jiang Zhenhua(姜振华). Chemical Journal of Chinese University(高等学校化学学报), 2008, 29(7): 1498 ~ 1500
- 10 Wang Zhonggan(王忠刚), Chen Tianlu(陈天禄), Xu Jiping(徐纪平). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1995, (4): 494 ~ 498
- 11 Salunke A K, Sharma M, Kute V, Banerjee S. J Appl Polym Sci, 2005, 96: 1292 ~ 1305
- 12 Shang XY, Li X H, Xiao M, Meng Y Z. Polymer, 2006, 47: 3807 ~ 3813
- 13 Sheng S R, Ge W W, Huang Z Z, Liu X L, Song C S. J Appl Polym Sci, 2009, 114: 570 ~ 576

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(ETHER ETHER
KETONE KETONE) COPOLYMERS BASED ON
9,9-BIS(4-HYDROXYPHENYL) XANTHENE, 1,4-BIS(4-FLUOROBENZOYL)
BENZENE AND BISPHENOL A**

LIU Yan, SHENG Shouri, LAI Zhihua, LIU Xiaoling, SONG Caisheng
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022)

Abstract Four random poly(ether ether ketone ketone) copolymers (PEKKK-X/PEKKK-A)s were prepared *via* nucleophilic aromatic substitution polycondensation of 9,9-bis(4-hydroxyphenyl) xanthene (BHPX), 1,4-bis(4-fluorobenzoyl) benzene and bisphenol A (BPA). The PEEKK-X/PEKKK-A copolymers were characterized by FTIR, DSC, TGA and WAXD, *etc.* The results showed that the copolymers having number-average molecular weights (M_n 's) in the range of 39500 ~ 41600, the polydispersity index ranging from 1.95 to 2.05 were all amorphous and readily soluble in common organic solvents such as *N*-methyl-pyrrolidone (NMP), *N,N*-dimethylacetamide (DMAc), THF and CHCl_3 at room temperature. These polymers showed relatively high glass transition temperatures in the range of 185 ~ 218°C, almost no weight loss up to 430°C in nitrogen or air atmosphere, decomposition temperatures at 5% weight loss ranging from 490°C to 511°C, and 480°C to 505°C in nitrogen and air, respectively, and char yields at 700°C in nitrogen higher than 40%. Transparent, flexible and tough films of these polymers cast from their solutions exhibited tensile strengths ranging from 58 MPa to 75 MPa, Young's moduli from 1.95 GPa to 2.70 GPa, and elongations at break from 8% to 13%. The novel PEEKK-X/PEKKK-A copolymers derived from the bisphenol monomers of BHPX and BPA with molar ratio in the range of 60/40 to 50/50 might serve as new candidates for processable high-performance polymeric materials with potential applications in high technology fields.

Keywords Poly(ether ether ketone ketone), 9,9-Bis(4-hydroxyphenyl) xanthene, Bisphenol A, Random copolymer