

含羧酸酯侧基的聚芳醚酮酮醚酮酮的合成与表征^{*}

宋 琤 李 静 余雯雯 钟 鸣 祝志芳 宋才生^{**}

(江西师范大学化学化工学院 南昌 330022)

摘 要 以含羧基侧基的聚芳醚酮酮醚酮酮(PEKKEKK-A)树脂为原料,二氯亚砷(SOCl_2)、二氯乙烷(DCE)、吡啶为催化溶剂体系,合成带甲酰氯侧基的聚芳醚酮酮醚酮酮(PEKKEKK-C)树脂. PEKKEKK-C与甲醇、乙醇、丁醇、辛醇、苯酚等发生酯化反应,得到5种含羧酸酯侧基的聚芳醚酮酮醚酮酮(PEKKEKK-E)s. 用红外光谱(FTIR)、氢核磁谱($^1\text{H-NMR}$)、广角X射线衍射(WAXD)、热失重(TGA)、示差扫描量热(DSC)等技术对其结构与性能进行了分析表征. 结果表明,聚合物为非晶聚集态;玻璃化转变温度(T_g)在175.7~236.8℃之间,较PEKK有较大幅度提高;出现两次热失重平台,分别在335~365℃,460~505℃之间,第一次失重可能由于酯分解所致,第二次失重可能是分子主链开始分解;树脂能溶解于DMAc、NMP、二氯甲烷等普通有机溶剂中,溶剂挥发后成膜性良好,可制成透明薄膜;断裂伸长率在6.34%~15.43%之间,拉伸强度在74.68~85.35 MPa之间.

关键词 聚芳醚酮, 羧基侧基, 酯化, 结构与性能

聚芳醚酮(PEK)树脂是一种高强、高模、耐高温结构型热塑性工程塑料. 近年来,对反应型或官能化聚芳醚酮的探索研制十分活跃,一是将聚芳醚酮进行官能团化;二是利用官能化的单体合成新型聚芳醚酮^[1]. 日本学者 Ueda 等首先由带有磺酸钠侧基的单体聚合直接制备了含磺酸钠侧基的聚醚醚砜^[2],克服了由后磺化改性引起的聚合物的交联与降解,并且易于控制聚合物的磺化度. 牟建新等^[3]制备了苯乙炔端基可自交联的聚醚酮树脂, Mikehail 等^[4]采用亲电聚合路线一锅法合成带羧基侧基的聚芳醚酮. 程彩霞等^[5]及谢光亮等^[6]以功能性单体合成了含羧基侧基的 PEK 树脂,但分子量不高. Wang 等^[7]将侧链含甲基的聚芳醚酮酮(PEEK)通过溴代、水解、次氯酸钠氧化合成侧链含羧基的 PEEK,与醇反应生成酯,合成工艺较为复杂. 提高 PEK 树脂耐热性的主要途径是在分子主链引入结构规整的刚性大体积芳环结构单元或增加酮基的比例. 通常在提高 T_g 的同时, T_m 也大幅度升高,从而使熔融加工温度提高,为了在耐热性和熔融加工温度之间寻找最佳妥协平衡,人们也做了很多研究工作,如在 PEK 分子主链引入大体积侧基等. 芳香羧酸酯是塑料加工最常用的增塑剂,对制备含羧酸酯侧基的 PEK 树

脂尚鲜见文献报道,本文以含羧基侧基的聚芳醚酮酮醚酮酮(PEKKEKK-A)树脂为原料,用二氯亚砷(SOCl_2)进行酰氯化反应,制得带甲酰氯侧基的聚芳醚酮酮醚酮酮(PEKKEKK-C)树脂,分别与甲醇、乙醇、丁醇、辛醇、苯酚反应,得到5种结构新型含羧酸酯侧基的聚芳醚酮酮醚酮酮(PEKKEKK-E)s 树脂. 由于 PEKKEKK-E 主链中带有羧酸酯侧基,大分子链的自由体积增大, T_g 有较大幅度的提高,树脂呈非晶聚集态,能溶解于常见的有机溶剂中,从而改善聚合物树脂的加工性能.

1 实验部分

1.1 试剂

偏苯三甲酸酐酰氯(TMAC),自制^[5], mp 68.5~69.5℃;1,4-二(4-苯氧基苯甲酰基)苯(*p*-EKKE),自制^[8], mp 218.3~219.9℃; *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)均为市售化学纯试剂,重蒸后加0.5 nm 分子筛干燥备用;二氯乙烷(DCE),工业品,重蒸后加0.5 nm 分子筛干燥使用;其它试剂均为市售,未经处理直接使用.

^{*} 2009-05-31 收稿,2009-08-11 修稿;江西省自然科学基金(基金号 2008-2010)、科技型中小企业技术创新基金项目(基金号 06C26213601342)和江西师范大学研究生创新基金(基金号 JXSD-Y-9-84)资助项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail: caishengsong@yeah.net

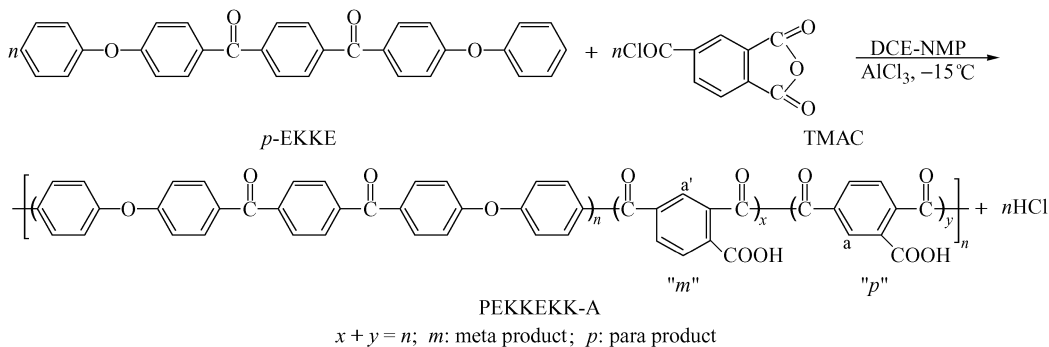
1.2 测试

FTIR,美国 Perkin-Elmer SP one FTIR 光谱仪,KBr 压片,扫描范围 450 ~ 4000 cm⁻¹; ¹H-NMR,瑞士 Bruker Avance 400 MHz 型核磁共振波谱仪,TMS 为内标;WAXD,日本理学电机 DMAX-III A 型 X-射线衍射仪,CuKα 40 kV/mA,2θ = 4° ~ 40°;DSC,德国 NETZPCH 的 DPC200F3,氮气气氛,流速 20 mL/min,升降温速率 10 K/min;TGA,上海精密天平厂的 WRT-3P,Shimadzu-40DT,氮气气氛,升降温速率 10 K/min;以 DMAc 为溶剂,配成 0.5 g/dL 的溶液,在 30℃ 恒温水槽中用乌氏黏度计测试,按 $\eta_{inh} = c^{-1} \ln(t_1/t_0)$ 计

算.

1.3 PEKKEKK-A 的合成

参照文献[9]的方法,在装有电动搅拌器、无水 CaCl₂ 干燥管的 250 mL 干燥三口瓶中加入 13 g 无水 AlCl₃,35 mL DCE,在冰盐浴冷却下慢慢加入 3.5 mL NMP,搅拌使溶液澄清,在 -15℃ 左右依次加入 2.105 g (0.01 mol) TMAC、4.727 g (0.0106 mol) 1,4-二(4-苯氧基苯甲酰基)苯,搅拌反应 1 h 后,常温反应 8 h,将反应物慢慢倒入冰水中,析出的树脂经捣碎,盐酸、甲酸浸泡,蒸馏水洗涤,丙酮抽提 8 h,干燥得白色粒状树脂,产率 ≥98%. 合成路线如示意图 1 所示.



$x + y = n$; m : meta product; p : para product

Scheme 1 Synthetic routes of PEKKEKK-A

1.4 PEKKEKK-E 的合成

在装有电动搅拌器、球形冷凝管及干燥管的 500 mL 干燥三口瓶中加入 10 g PEKKEKK-A,100 mL DCE,200 mL SOCl₂,1 mL 吡啶(Py),加热至回流,待 PEKKEKK-A 完全溶解,继续回流 2 h,蒸馏回收过量的 SOCl₂,继续加入适量 DCE 洗涤,蒸去溶剂即得微黄色黏稠状带甲酰氯侧基的聚芳醚酮酰胺酮(PEKKEKK-C)树脂.

常温搅拌下慢慢加入 200 mL 甲醇,立即有白色树脂析出,加热反应 4 ~ 6 h,蒸馏回收溶剂,抽滤,水洗即得白色树脂 PEKKEKK-E₁. 按同样方法,分别改用乙醇、丁醇、辛醇(辛酯呈红棕色)及苯酚将 PEKKEKK-C 酯化,可制得 PEKKEKK-E₂, E₃, E₄, E₅,收率 ≥99%. 合成路线如示意图 2 所示.

2 结果与讨论

2.1 聚合物的结构分析

PEKKEKK-E₁ ~ E₅ 具有相似的结构,其红外特征吸收峰基本相同. 2960,2850 cm⁻¹ 为甲基、亚甲基的吸收峰;1780,1729 cm⁻¹ 为芳酯羰基—C=O 的强吸收峰;1660 cm⁻¹ 为芳酮的吸收峰;1600,

1580,1500 cm⁻¹ 为苯环的特征吸收峰;1240 cm⁻¹ 为芳醚的特征吸收峰;1300 ~ 1050 cm⁻¹ 为 C—O 伸缩振动的吸收峰,表明 FTIR 的特征吸收峰与目标产物的结构相符. ¹H-NMR, δ = 11.680 羧基上 H 的化学位移已消失,证明羧基已发生酯化反应;δ = 7.058 ~ 8.401 为苯环上 H 的化学位移;δ = 2.012 ~ 4.341 为烷基 H 的化学位移.

2.2 聚合物的 WAXD 分析

聚合物的 WAXD 分析如图 1 所示,分别出现一个弥散的峰,无结晶衍射峰出现,表明 PEKKEKK-E₁ ~ E₅ 均为非晶聚集态,这是由于大体积酯侧基使大分子的规整性受到破坏,很难达到结晶所要求的有序排列的缘故.

2.3 聚合物的热分析

聚合物的热失重曲线如图 2 所示,曲线上均出现两次热失重平台,由于酯基相对于聚芳醚酮分子主链对热氧化比较不稳定,故第一次失重可能由于酯分解所致,第二次失重可能是分子主链开始分解. 从数据看出,随着脂肪链的增长,酯的起始热失重温度有略升高的趋势,芳酯为热稳定性最好. 相关数据列于表 1.

Table 2 Solubility of PEKKEKK-E₁ ~ E₅

Samples	PEKKEKK-A	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅
CHCl ₃	—	+	+	+	+	—
DCE	—	+	+	+	+	—
50% NaOH	—	—	—	—	—	—
Concentrated sulfuric acid	—	+-	+-	+-	+-	+-
NMP	—	+	+	+	+	+
DMAc	—	+	+	+	+	+
DMSO	—	—	—	—	—	—

+ : Soluble; + - : Swelling; - : Insoluble at room temperature

2.5 聚合物薄膜的制备及其力学性能

将树脂 E₁ ~ E₅ 溶于 DMAc 中,配成 5% 的溶液,在洁净的玻璃板上流延成膜,溶剂挥发后,脱膜,薄膜依次用丙酮、乙醇浸泡 24 h,120℃ 下真空干燥 2 h,将薄膜裁成试样条进行力学性能测试.

力学性能测试结果列于表 3,聚合物的断裂伸长率在 6.34% ~ 15.43% 之间,拉伸强度在 74.68 ~ 85.35 MPa 之间,E₅ 相对 E₁ ~ E₄ 结构更规整,力学性能优良,属高强、高模高分子材料.

Table 3 Mechanical properties of PEKKEKK-E₁ ~ E₅

Samples	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Young's module (GPa)
E ₁	74.68	6.34	1.74
E ₂	77.49	7.08	1.95
E ₃	79.67	9.46	2.24
E ₄	81.42	12.81	2.57
E ₅	85.35	15.43	3.08

3 结论

以 PEKKEKK-A 树脂为原料,通过酰氯化反应制备了 PEKKEKK-C,后者分别与甲醇、乙醇、丁醇、辛醇、苯酚进行酯化反应,合成了 5 种新型含羧酯基功能基团的聚芳醚酮,实现了聚芳醚酮的功能化改性.合成的含羧酸酯侧基的聚芳醚酮为非晶聚集态,具有优良的力学性能,T_g 随酯基

链的增长而增大,在 335℃ 以上酯基开始分解,在 460℃ 以上主链开始分解.聚合物具有优良的溶解性能可流延成膜,膜的拉伸强度为 74.68 ~ 85.35 MPa,断裂伸长率 6.34% ~ 15.43%,弹性模量 1.74 ~ 3.08 GPa,其中以苯酚酯的综合性能最好,由于可溶于 DMAc、NMP 等常见溶剂中,可采用预浸料法加工成型及熔融加工法成型,可望作为先进复合材料的基体树脂.

REFERENCES

1 Wang F,Roovers J,Toporowski P M. Macromolecules,1993,26(15):3826 ~ 3832

2 Udea M,Toyota H,Ouchi T,Sugiyama J I,Yonetake K,Masuko T,Teramoto T. J Polym Sci,Part A: Polym Chem,1993,31(4):853 ~ 858

3 Mu Jianxin(牟建新),Ma Xiaoye(马晓野),Zhang Chunling(张春玲),Wu Weichun(吴伟春),Chen Jie(陈杰),Jiang Zhenhua(姜振华). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(1):168 ~ 172

4 Mikehail G Z,Howard M C,Lionel G S. Macromolecules,2003,36(13):4766 ~ 4771

5 Cheng Caixia(程彩霞),Liu Xiaoling(刘晓玲),Song Caisheng(宋才生). Journal of Jiangxi Normal University(江西师范大学学报),2002,26(1):60 ~ 63

6 Xie Guangliang(谢光亮),Liao Guihong(廖贵红),Wu Fangjuan(吴方娟),Song Caisheng(宋才生). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学),2008,25(3):295 ~ 299

7 Wang Fei,Roovers J. Macromolecules,1993,26(20):5295 ~ 5320

8 Dai Ruiying(戴润英),Liu Fang(刘方),Zhong Ming(钟鸣),Xu Ling(徐玲),Huang Hong(黄红),Song Caisheng(宋才生). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2008,(10):1015 ~ 1019

9 Song Caisheng(宋才生),Cai Mingzhong(蔡明中),Zhou Liyun(周丽云). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1995,(1):99 ~ 103

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLY(AROMATIC ETHER KETONE
KETONE ETHER KETONE KETONE) CONTAINING
CARBOXYLIC ESTER SIDE GROUPS

SONG Cheng, LI Jing, YU Wenwen, ZHONG Ming, ZHU Zhifang, SONG Caisheng
(College of Chemistry & Chemical Engineer, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022)

Abstract Five novel poly(aryl ether ketone ketone ether ketone ketone) with carboxylic ester side groups (PEKKEKK-E)s were synthesized from poly(aryl ether ketone ketone ether ketone ketone) having pendent carboxyl groups (PEKKEKK-A) and alcohols, in the presence of 1,2-dichloroethane and thionyl chloride as acylchlorination reagent, pyridine as a catalyst. While PEKKEKK-A was prepared from trimellitic anhydride chloride (TMAC) and 1,4-bis(4-phenoxybenzoyl) benzene (*p*-EKKE) by low temperature solution polycondensation. PEKKEKK-Es were characterized by FTIR, ¹H-NMR, WAXD, TGA, DSC, the solubility and mechanical properties of the polymers were investigated. Results show that the glass transition of the polymers is in the range of 175°C to 237°C. The structure of the polymers is amorphous as expected. The esterified polymers have better solubility than the corresponding polymer. Flexible and colorless films were easily obtained by solution casting taking DMAc as solvent. It shows that the polymers have good mechanical properties. Tensile strength, elongation at break and Young's module of polymers are in the range of 74.7 MPa to 85.4 MPa, 6.34% to 15.43%, and 1.74 GPa to 3.08 GPa, respectively.

Keywords Polyaryl ether ketone, Carboxyl side group, Esterify, Structure and properties