

4,4'-二氯二苯酮合成二氮杂萘联苯酮结构聚醚砜酮的研究*

周红欣¹ 刘 程^{1,2} 王锦艳^{1,2} 蹇锡高^{1,2**}

(¹大连理工大学化工学院高分子系 ²辽宁省高性能树脂工程技术研究中心 大连 116024)

摘 要 以4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮(DHPZ)、4,4'-二氯二苯砜(DCS)和4,4'-二氯二苯酮(DCK)为原料,采用分步加料的方法,合成了系列高分子量的聚芳醚砜酮共聚物(PPESEKs),其特性黏度在0.40~0.61 dL/g之间,解决了由于DCK活性低不适合用于聚芳醚合成的问题.采用FTIR、示差扫描量热仪(DSC)、热重分析仪(TGA)等分析手段对聚合物的结构和性能进行了表征,结果表明,聚合物的结构和所设计的一致,其玻璃化转变温度(T_g)为264~299℃,在N₂中5%热失重在500℃以上,热稳定性优良;聚合物溶于N-甲基吡咯烷酮,浇铸得到透明、韧性好的薄膜,其拉伸强度高于68 MPa,杨氏模量大于0.80 GPa,断裂伸长率大于19%.

关键词 二氮杂萘酮联苯, 氯代芳酮, 聚芳醚砜酮

聚芳醚砜酮是一类具有优异综合性能的高性能工程塑料,已被广泛应用于航空航天、汽车、石油化工、精密机械等工业领域^[1-3].然而目前聚芳醚砜酮的合成仍主要采用活性氯代芳酮(如4,4'-二氯二苯甲酮)为原料,致使聚芳醚砜酮的价格昂贵.以低活性氯代芳酮代替氯代芳酮合成聚芳醚砜酮对于降低材料成本、拓展应用领域具有重要意义^[4-6].而这方面的研究进展较为缓慢,主要是因为氯代芳酮活性较低,且容易发生副反应,因此不易得到高分子量的聚芳醚砜酮^[7-9].

含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚砜酮具有耐高温可溶解的性能特点,综合性能优异^[10-12].其中含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚砜酮是采用4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮(DHPZ)与4,4'-二氯二苯砜(DFK)、4,4'-二氯二苯砜(DCS)共缩聚合成^[13-15],为了进一步降低其合成成本,本文报道了以价格低廉的4,4'-二氯二苯酮(DCK)代替价格昂贵的DFK为共聚单体,采用两步加料法解决了由于4,4'-二氯二苯酮活性低而不能合成高分子量聚芳醚砜酮的问题,得到了一系列高分子量的聚芳醚砜酮共聚物,并对该系列聚合物进行了结构表征和性能研究.

1 实验部分

1.1 实验原料

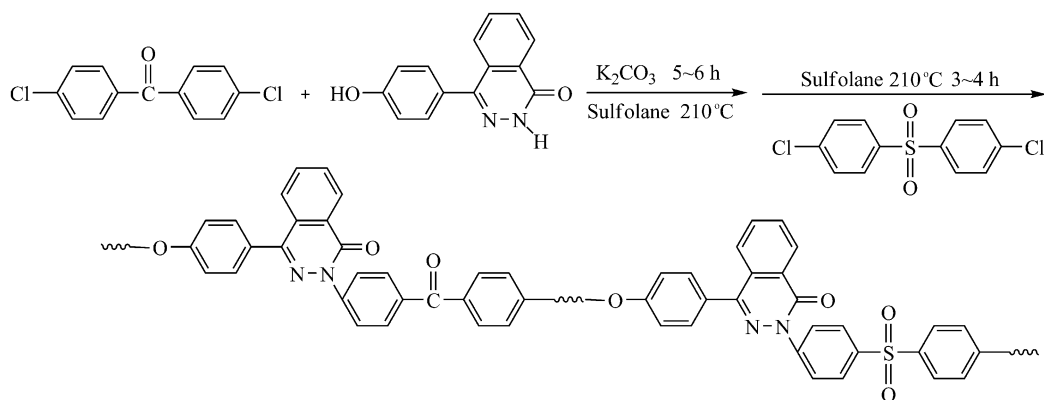
4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮

(DHPZ),大连宝力摩新材料有限公司提供,N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)重结晶后使用;4,4'-二氯二苯砜(DCK),工业品,甲苯重结晶后使用;4,4'-二氯二苯砜(DCS)工业品,乙醇重结晶后使用;环丁砜,工业品,NaOH回流后减压蒸馏后使用.其他试剂均为分析纯,直接使用.

1.2 聚芳醚砜酮的合成

以DHPZ、DCK和DCS为原料进行溶液缩聚,通过调节单体的比例,制得系列不同砜酮比例的含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚砜酮PPESEKs.聚合物的合成路线如示意图1所示.以PPESEK64(64代表单体DCS与DCK的摩尔比为6:4)合成过程为例描述如下:在配有机械搅拌器、回流分水器和冷凝管及氮气出入口的100 mL三口烧瓶中,加入DHPZ(10 mmol,2.3825 g)、DCK(4 mmol,1.0044 g)、K₂CO₃(12 mmol,1.6585 g)、3 mL环丁砜,以甲苯为带水剂,在氮气保护下升温至150℃,共沸脱水完全后蒸出甲苯,升温至210℃,反应5~6 h后,将DCS(6 mmol,1.7230 g)溶于2 mL环丁砜中,并加入到反应体系,继续反应3~4 h,趁热将聚合物溶液倒入热水中,析出白色纤维状聚合物,经热水洗涤后过滤、烘干,将聚合物溶解于氯仿,然后于乙醇中沉降,反复2~3次,得到白色絮状聚合物PPESEK64.

* 2010-06-29 收稿,2010-09-06 修稿;辽宁省高性能树脂工程技术研究中心专项基金资助项目;** 通讯联系人,E-mail: jian4616@dl.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10202



Scheme 1 Synthetic route of PPESKs from 4,4'-dichlorobenzeketone

1.3 性能测试

特性黏度测试:准确称取 0.125 g 样品,配成 25 mL 氯仿溶液,于 25℃ 下用乌氏黏度计四点法测定;FTIR 测试:在 NICOLET220DXB 型红外光谱仪,采用 CHCl_3 涂膜法测试; $^1\text{H-NMR}$ 在 VARIAN TNOVA 400 型核磁共振仪上进行,以 CDCl_3 为溶剂;DSC 测试:NETZSCH DSC 204 示差扫描量热仪, N_2 氛围,升温速度 10 K/min;热失重分析(TGA)测试在 Netzsch 209 TGA 型热失重分析仪上进行, N_2 气氛,升温速度为 20 K/min,测试范围 100 ~ 800℃;拉伸性能测试:聚合物的 *N*-甲基吡咯烷酮溶液浇铸成厚度约为 30 ~ 40 μm 的薄膜,并制备成 60 mm × 4 mm 的薄膜样条,测试载荷为 100 N,拉伸速度 2 mm/min,在 Instron 5567 型电子拉力机上测试。

2 结果与讨论

2.1 聚芳醚砜酮的合成

本文分别采用了同步加料和分步加料的方式考察 DCK 的反应活性.采用不同加料方式得到 PPESKs 的特性黏度列于表 1 中。

从表 1 可以看出,采用同步加料的方式得到的 PPESKs 的特性黏度均在 0.17 ~ 0.35 dL/g 之间,而采用分步加料方式得到的 PPESKs 的特性黏度在 0.40 ~ 0.60 dL/g.这是由于 DCK 和 DCS 单体中与氯原子相连的碳原子的亲电性不同,以及反应过程中 DHPZ 单体中形成的 $-\text{O}^- \text{K}^+$ 和 $-\text{N}^- \text{K}^+$ 反应活性不同的共同结果所致.已有研究表明,反应过程中 DHPZ 中形成的 $-\text{N}^-$ 和 $-\text{O}^-$ 的反应活性存在一定的差异,在高温反应时, $-\text{N}^-$ 的活性低于 $-\text{O}^-$ [16,17].而 DCS 中由于砜基的吸电子能力比 DCK 中羰基的吸电子能力强,

因此,在亲核取代反应中,DCS 的活性略高于 DCK.对于反应单体来说,活性越低,选择性越大.当采用同步加料方式时,DHPZ 中形成的活性较高的 $-\text{O}^-$ 优先和活性较高的 DCS 反应,余下较多 $-\text{N}^-$ 与活性较低的 DCK 反应,最终会导致得不到高分子量的聚合物.而采用分步加料方式时,先加入的 DHPZ 和 DCK 反应一段时间后,余下的 $-\text{N}^-$ 会进一步与活性较高的 DCS 反应, $-\text{NH}$ 的反应程度会有所提高,从而提高了聚合物的分子量。

Table 1 The inherent viscosities of PPESKs with different feed-in style

PPESKs	Inherent viscosity ^a (dL/g)	
	Feed in one-step	Feed in two-step
PPESK19	0.24	0.40
PPESK28	0.35	0.60
PPESK37	0.17	0.48
PPESK46	0.34	0.48
PPESK55	0.34	0.54
PPESK64	0.23	0.56
PPESK73	0.35	0.53
PPESK82	0.30	0.41
PPESK91	0.20	0.46

^a Measured in CHCl_3 at 25℃ at a concentration of 0.5 g/dL

2.2 PPESKs 的结构表征

图 1 为 PPESKs 的红外谱图,从中可以看出在 3400 cm^{-1} 附近 $-\text{NH}$ 或 $-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰基本消失,表明缩聚反应基本反应完全.聚合物均在 3069 cm^{-1} 处出现了苯环上 C—H 伸缩振动峰,在 1668 cm^{-1} 处出现了二氮杂萘酮结构中羰

基和 4,4'-二氯二苯酮结构中羰基的伸缩振动吸收峰, 1590 和 1490 cm^{-1} 处出现了苯环骨架伸缩振动吸收峰, 1240 cm^{-1} 处出现了芳香醚键伸缩振动吸收峰. 1325 和 1153 cm^{-1} 处分别出现了砜基的对称和不对称伸缩振动吸收峰, 并且随着聚合

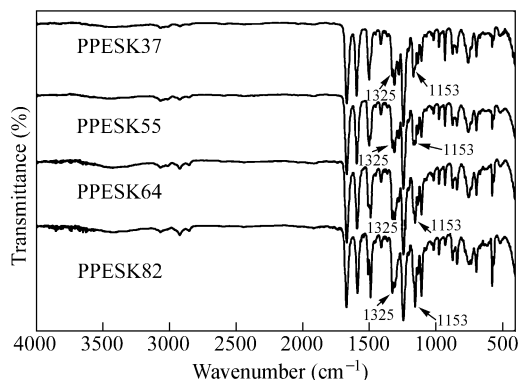


Fig. 1 FTIR spectra of PPESKs

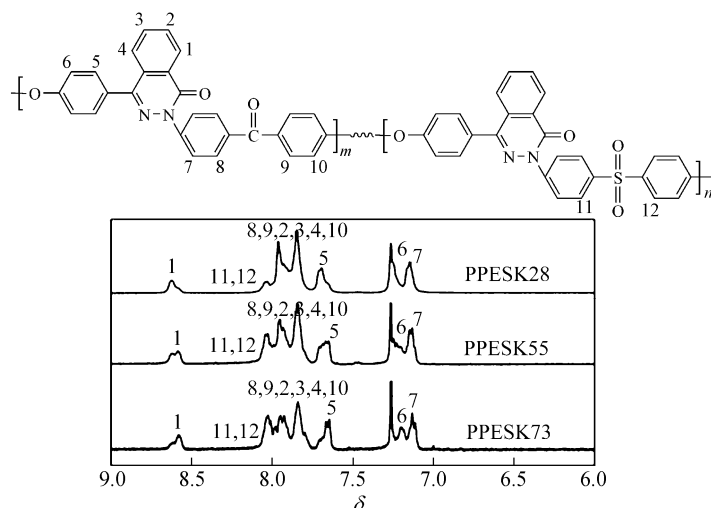


Fig. 2 ^1H -NMR spectra of PPESKs

2.3 聚合物热性能

通过示差扫描量热仪(DSC)和热失重分析仪(TGA)进行了含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚砜酮的热性能测试, 其热性能数据列于表 2. 聚合物在 500 $^{\circ}\text{C}$ 以下均没有明显的失重现象, 5% 热失重温度均在 506 ~ 512 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 10% 热失重温度均在 518 ~ 527 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 800 $^{\circ}\text{C}$ 残炭率均高于 54%, 表明所合成的聚合物均具有优异的热稳定性.

聚合物 PPESKs 的 DSC 曲线上只出现一个玻璃化转变, 且 T_g 随着聚合物主链中砜基含量的增加而增大, 由 261 $^{\circ}\text{C}$ 逐渐升至 299 $^{\circ}\text{C}$. 图 3 为 PPESKs 共聚物的玻璃化转变温度与砜基含量之间的关系图, 其中虚线为根据 Fox 方程得到的 T_g

物主链中砜基含量的增加, 砜基的对称和不对称伸缩振动吸收峰均有所增强. 红外谱图表明, 所合成的聚合物的结构和所设计的一致.

聚合物的核磁谱图如图 2 所示, 并参考文献 [18, 19] 对出现的氢质子化学位移进行了归属, 并列于图 2 中. $\delta = 8.62$ 处出现的峰为杂萘环上 H1 (图 2 所示) 的吸收峰. 由于羰基较强的吸电子能力, 羰基旁边的 H8、H9 出现在低场 $\delta = 7.96$ 左右. 由于砜基具有很强的吸电子能力, 导致 H11、H12 出现在更低场 $\delta = 8.03$ 左右, 从图中可以看出, 随着聚合物主链中砜基含量的增加, 羰基邻位 H8、H9 的积分面积逐渐减小, 而砜基邻位的 H11、H12 的积分面积逐渐增加, 且根据 H1 和 H11 和 H12 的积分面积比计算出的砜基含量与设计主链中砜基的含量相吻合. 说明通过分步加料法合成了 PPESKs 聚合物.

值与共聚物主链中砜基含量之间的关系图, 实线为 DSC 曲线测得的 T_g 值与共聚物主链中砜基含量之间的关系图. Fox 方程是由 TG Fox^[20] 在 1956 年提出的, 广泛用于表征共聚物或共混物含量(组分)与 T_g 之间的关系, 如公式(1)所示.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (1)$$

其中, T_{g1} 代表 PPEK (含二氮杂萘联苯结构聚芳醚砜酮 poly(phthalazinone ether ketone)) 均聚物的 T_g ; T_{g2} 代表 PPES (含二氮杂萘联苯结构聚芳醚砜酮 poly(phthalazinone ether sulfone)) 均聚物的 T_g ; W_1 代表共聚物中 PPEK 的重量百分含量; W_2 代表共聚物中 PPES 的重量百分含量.

从图 3 中可以清楚地看出 PPESKs 共聚物的 T_g 与理论值相吻合,进一步说明了分步法投料方式合成的 PPESK 其玻璃化转变温度可通过单体 DCS、DCK 的摩尔投料比而调控。

Table 2 Thermal properties of PPESKs

PPESKs	T_g^a ($^{\circ}\text{C}$)	T_g^b ($^{\circ}\text{C}$)	T_5^c ($^{\circ}\text{C}$)	T_{10}^d ($^{\circ}\text{C}$)	C_y^e (%)
PPESK19	264	265	512	527	65
PPESK28	269	269	514	526	61
PPESK37	273	274	508	520	62
PPESK46	276	279	511	523	59
PPESK55	283	282	512	522	57
PPESK64	286	287	512	524	55
PPESK73	289	291	512	523	56
PPESK82	296	296	506	518	54
PPESK91	299	300	511	523	56

^a Values obtained from DSC measurements conducted at a heating rate of 10 K/min in nitrogen; ^b Values calculated from Fox equation; ^c Temperature for 5% weight loss tested by TGA in nitrogen, 20 K/min; ^d Temperature for 10% weight loss tested by TGA in nitrogen, 20 K/min; ^e Calculated as the percentage of solid residue after heating from 100 $^{\circ}\text{C}$ to 800 $^{\circ}\text{C}$ in nitrogen, 20 K/min

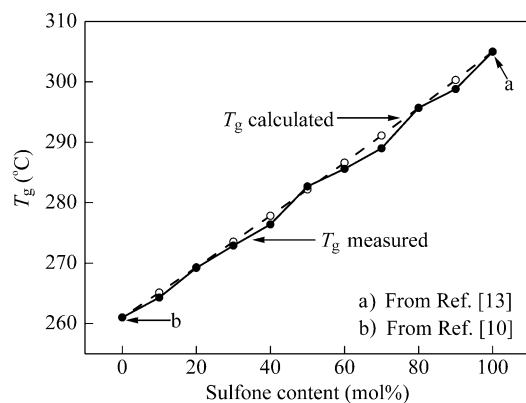


Fig. 3 T_g values versus the contents of sulfone

2.4 聚合物力学性能

将所合成的 PPESKs 铺制成薄膜,并对其力学性能进行测试,结果见表 3. 其拉伸强度高于 68 MPa,断裂伸长率高于 19%,拉伸模量高于 0.80 GPa,表明用 DCS 及活性较低的氯代芳酮 4, 4'-二氯二苯甲酮合成的聚芳醚砜酮具有较好的力学性能。

Table 3 The mechanical properties of PPESKs

Polymer	Elongation to break (%)	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (GPa)
PPESK19	24	77	0.92
PPESK28	36	74	0.86
PPESK37	19	76	0.94
PPESK46	21	74	0.88
PPESK55	23	72	0.83
PPESK64	19	68	0.80
PPESK73	22	69	0.83
PPESK82	21	71	0.84
PPESK91	19	69	0.85

3 结论

以 4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮 (DHPZ)、4,4'-二氯二苯砜 (DCS) 和 4,4'-二氯二苯甲酮 (DCK) 为原料,采用两步加料的方式合成了系列含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚砜酮共聚物. 该类聚芳醚树脂具有优异的耐热性能和良好的力学性能,并且通过调节两种卤代单体的摩尔配比,可以实现对共聚物 T_g 的调控. 氯代单体的使用有利于降低聚合物的合成成本,使该类聚芳醚砜酮有望在膜、复合材料、涂料和绝缘漆等领域获得应用。

REFERENCES

- Hergenrother P M, Jensen B J, Havens S J. *Polymer*, 1988, 29: 358 ~ 369
- Zimmermann H J, Könnecke K. *Polymer*, 1991, 32: 3162 ~ 3169
- Sun Yongzhou (孙永周). *Plastic Industry (塑料工业)*, 1990, (2): 25 ~ 29
- Hegenrother P M, Jensen B J. *Polym Prepr*, 1985, 26: 174 ~ 175
- Isaburo Fukawa, Tsuneaki Tanabe, Tetsuro Dozono. *Macromolecules*, 1991, 24: 3838 ~ 3844
- Liu Y J, Jian X G, Liu S J. *J Appl Polym Sci*, 2001, 82: 823 ~ 826
- Main R S, Zimmerman B, Bhatnagar A, Mohanty D K. *Polymer*, 1993, 35(5): 1111 ~ 1114
- Percec V, Clough R S, Rinaldi P L, Litman V E. *Macromolecules*, 1994, 27: 1535 ~ 1547
- Bhatnagar A, Mani R S, King B, Mohanty D K. *Polymer*, 1994, 35(5): 1111 ~ 1114
- Jian Xigao (蹇锡高), Chen Ping (陈平), Liao Gongxiong (廖功雄), Zhu Xiuling (朱秀玲), Zhang Shouhai (张守海), Wang Jinyan (王锦艳). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2003, (4): 469 ~ 475
- Jing B, Wang J X, Li X Y, Shi H Y, Hou X W, Xiong X Q, Cheng L. *Chinese J Polym Sci*, 2010, 28(2): 287 ~ 290
- Dong H B, Xu Y Y, Yi Z. *Chinese J Polym Sci*, 2009, 27(6): 813 ~ 820

- 13 Meng Y Z, Hay A S, Jian X G, Tjong S C. *J Appl Polym Sci* 1997, 66: 1425 ~ 1432
- 14 Jian Xigao (蹇锡高), Zhang Shouhai (张守海), Zhu Xiuling (朱秀玲), Chen Lianzhou (陈连周). *Journal of Dalian University of Technology*, 2001, (5): 538 ~ 541
- 15 Zhang Shouhai (张守海), Zhou Juan (周娟), Xing Dongbo (邢东博), Jian Xigao (蹇锡高). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2010, (3): 274 ~ 279
- 16 Yoshida S, Hay A S. *Macromolecules*, 1995, 28 (7): 2579 ~ 2581
- 17 Yu G P, Liu C, Wang J Y, Li G H, Han Y J, Jian X G. *Polymer*, 2010, 51: 100 ~ 109
- 18 Jin Kun (靳坤), Xiao Shude (肖树德), Peng Qinji (彭勤纪), Wang Jinyan (王锦艳), Jian Xigao (蹇锡高). *Chinese Journal of Magnetic Resonance* (波谱学杂志), 2003, 20 (3): 251 ~ 257
- 19 Jin Kun (靳坤), Liu Cheng (刘程), Peng Qinji (彭勤纪), Jian Xigao (蹇锡高). *Chinese Journal of Analytical Chemistry* (分析化学), 2004, (32): 729 ~ 734
- 20 Fox T G. *Bull Am Phys Soc*, 1956, 1: 123 ~ 135

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLY(PHTHALAZINONE ETHER SULFONE KETONE) S FROM 4,4'-DICHLOROBENZOPHENONE

ZHOU Hongxin¹, LIU Cheng^{1,2}, WANG Jinyan^{1,2}, JIAN Xigao^{1,2}

(¹ Department of Polymer Science and Materials, College of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Liaoning Province Engineering Center of High Performance Resins, Dalian 116024)

Abstract As distinguished from the conventional preparation of poly(aryl ether ketone) s by utilizing 4,4'-difluorobenzophenone, a series of poly(4-phthalazinone ether sulfone ketone) s (PPESKs) were prepared from 4-(4-hydroxyphenyl) -2,3-phthalazin-1-one (DHPZ) with 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone (DCS) and a less reactive but cheaper monomer, 4,4'-dichlorobenzophenone (DCK) by solution polycondensation. The polymerization was conducted at 210℃ in sulfolane by two steps, which successfully resolved the problems resulted from the low reactivity of DCK in the nucleophilic substituent reaction. The inherent viscosities of the obtained polymers were in the range of 0.40 ~ 0.61 dL/g. The structures of the resultant polymers were characterized by FTIR and ¹H-NMR. The properties of the polymers were also investigated. The polymers exhibited outstanding thermal properties. Their glass transition temperatures were in the range of 264℃ to 299℃, which is consisted with Fox Equation well. And their temperatures for 5% weight loss in nitrogen were above 500℃. The PPESKs can form transparent, strong and flexible films from their *N*-methyl-2-pyrrolidone NMP solution, and these films showed excellent mechanical properties with tensile strength above 68 MPa, Young's moduli above 0.80 GPa and elongation at break above 19%. Thus this kind of polymers with low cost exhibits a promising wide market and applications in composites, high temperature adhesives and insulating coatings.

Keywords Phthalazinone, Dichloroaryketone, Poly(aryl ether sulfone ketone) s