

含蒽醌结构聚芳醚砜的合成及表征*

崔曾多 王永鹏 张海博** 姜振华

(吉林大学化学学院 长春 130012)

摘 要 以 4,4'-二氟二苯砜,4,4'-联苯二酚及 1,5-二氯蒽醌为原料,采用亲核缩聚方法将具有良好热稳定性的蒽醌生色团分子以共价键方式引入到聚芳醚砜体系中,制备出了蒽醌含量分别为 10%、20% 及 30% 的热分解温度在 500℃ 以上的新型耐高温有机高分子染料. 该系列聚合物具有较高的分子量和良好的溶解性. 利用红外光谱 (FTIR)、核磁共振 ($^1\text{H-NMR}$) 等表征方法确定了聚合物的结构;利用紫外-可见光谱测试 (UV-Vis) 初步研究了聚合物的光谱学特性;利用差示扫描量热测试 (DSC) 和热失重分析测试 (TGA) 研究了聚合物的热性能.

关键词 聚芳醚砜, 亲核缩聚, 蒽醌, 聚合物染料

聚芳醚酮、聚芳醚砜等特种工程塑料具有耐热等级高、耐化学药品、尺寸稳定性好、电性能优良等综合性能,在航空航天、电子科技、医药卫生、食品加工等领域获得了广泛的应用. 随着应用领域的拓宽,尤其是作为医疗器械及航空航天精密零部件,除基本的热学、力学性能外,还要求产品在使用过程中具有艳丽的外观和明显的可区分性,从而实现产品外观档次的提升和零部件的有效标识,因此近些年来对彩色聚芳醚酮/砜材料的需求日益增多. 由于聚芳醚酮/砜等特种工程塑料加工温度在 350 ~ 380℃ 温度区间,传统的有机染料分子很难在此温度下保持良好的热稳定性,而且染料较差的耐迁移性将导致着色产品色牢度较低. 而无机颜料与树脂基体之间的界面差异,很难保证其在树脂中的均匀分散,导致树脂着色不均匀及表观性能下降等问题,分散剂的大量使用还会导致材料力学性能下降. 通过化学反应将染料分子引入聚合物链中的高分子染料兼具有高分子材料与染料的双重特性,以其进行着色,可获得均匀的具有耐热、耐迁移等特性的有色聚合物^[1,2]. 该类染料已应用于聚酯、尼龙及聚氨酯等工程塑料及涂料的染色^[3-6]. 而由于聚芳醚酮/砜类特种工程塑料问世较晚,相匹配的高分子染料研究在国内外尚鲜见报道. 常用的可聚有机染料分子主要有偶氮、蒽醌、花及酞菁等,其中蒽醌具有良

好的热稳定性和化学可修饰性,在缩聚反应体系中研究较多^[7,8]. 高分子染料不但在涂料、染色和塑料着色等传统工业领域,而且在液晶显示、半导体材料、激光记录、非线性光学等高新技术领域表现出良好的应用前景^[9,10]. 本文基于高分子染料的以上特点,将具有良好热稳定性的蒽醌生色团分子以共价键方式引入联苯聚醚砜 (PPSU) 分子链中以制备新型耐高温的高性能特种高分子染料,实现发色单元与被染色对象在分子水平上的结合,成为解决聚芳醚砜类特种工程塑料着色问题的良好途径.

1 实验部分

1.1 实验仪器

红外光谱测试 (FTIR) 采用美国 Nicolet Impact 410 型傅立叶变换红外光谱仪,测试范围 4000 ~ 400 波数,分辨率 4 波数, KBr 粉末混合压片;紫外可见光谱测试 (UV-Vis) 采用 Shimadzu 生产的 UV-2501 紫外可见分光光谱仪,采用三氯甲烷为测试溶剂;核磁共振 ($^1\text{H-NMR}$ 500 MHz) 使用德国 BRUKER 公司的 Bruker510 核磁共振谱仪测定,以 CDCl_3 为溶剂,四甲基硅烷做为内标;差示扫描量热测试 (DSC) 采用瑞士 METTLER TOLEDO 公司生产的 DSC 821e 型仪器,测试单体的熔点 (mp),聚合物的玻璃化转变温度 (T_g);热

* 第五届海内外中华青年材料科学技术研讨会口头报告;2011-12-27 收稿,2012-01-19 修稿;国家自然科学基金青年基金 (基金号 51103056) 和吉林省科技发展规划项目 (项目号 20106020) 资助; ** 通讯联系人, E-mail: zhanghaib@jlu.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11413

失重分析(TGA)采用美国 Perkin-Elmer 公司生产的 Pyris1TGA 型热分析仪;聚合物的特性黏数采用 Ubbelodhe 黏度计测定,以 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)为溶剂。

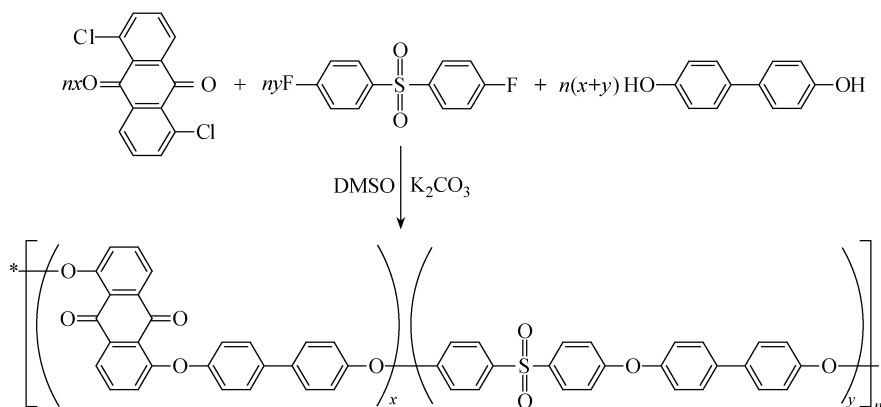
1.2 实验试剂

1,5-二氯蒽醌,英国 Alfa Aesar 化学有限公司提供,经甲苯重结晶后使用;4,4'-联苯二酚,百灵威科技有限公司提供;4,4'-二氟二苯基砜,美国 ARCROS 公司提供;二甲基亚砜(DMSO)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、甲苯、碳酸钾等为国产分析纯试剂。

1.3 含蒽醌聚芳醚砜的合成

含蒽醌聚芳醚砜系列聚合物(PAES-An)的合成路线如示意图 1 所示。以蒽醌含量为 20% 的聚合物为例,具体合成过程是将 0.002 mol (0.5542

g) 1,5-二氯蒽醌单体,0.008 mol (2.0340 g) 4,4'-二氟二苯基砜,0.01 mol (1.8621 g) 4,4'-联苯二酚与 0.011 mol (1.5180 g) 无水碳酸钾加入到三颈瓶中,以 16 mL 二甲基亚砜(DMSO)为反应溶剂,5 mL 甲苯为带水剂,在氮气保护下搅拌加热至回流 130 ~ 135℃,除去体系内的水,逐步升温至 180℃,在该温度下反应 6 h。反应完成后,将聚合物溶液倒入去离子水中沉淀析出黄色丝状聚合物,粉碎后分别用去离子水、乙醇反复洗涤,除去残留的溶剂、无机盐及未反应单体,然后在烘箱中干燥得到黄色聚合产物,产率约为 90%。通过此方法合成了蒽醌含量分别为 10%、20% 及 30% 的 3 种聚合物 PAES-An10, PAES-An20 和 PAES-An30。



Scheme 1 Synthesis route of PAES-An copolymers

2 结果与讨论

2.1 PAES-An 的合成反应及黏度、溶解性表征

示意图 1 给出了 PAES-An 的缩聚反应路线,主要是采用亲核取代缩聚反应将蒽醌生色团以共价键方式引入到联苯聚芳醚砜(PPSU)的主链中,以实现染料分子与聚合物基体的良好结合。由于聚芳醚砜的亲核缩聚反应是在高温、强碱性条件下进行的,单体反应活性对聚合反应有着决定性影响,通常使用活性较低的 4,4'-二氯二苯基砜单体与相应的双酚单体聚合即可制备^[11]。但在本实验中,由于氯砜单体的活性较低,按照 PPSU 树脂的合成条件,需要聚合温度在 220℃ 左右,在此温度及强碱性条件下,所得到的含蒽醌聚合产物为不溶不熔的凝胶态物质,推断是由于 1,5-二氯蒽醌的引入导致了交联副反应的发生,而无法得到线性聚合物;而采用较低的聚合温度,聚合物的分子

量增长缓慢,很难得到高分子量的产物。因此,实验中以高反应活性的 4,4'-二氟二苯基砜来替代低活性的 4,4'-二氯二苯基砜单体,降低了聚合温度,使得该聚合反应能够在 180℃ 以下顺利进行。制备的聚合物溶液黏度测试结果如表 1 所示,PAES-An 系列聚合物的特性黏数均高达 0.5 dL/g 以上,说明该系列聚合物具有较高的分子量。同时 PAES-An 具有良好的溶解性,易溶于氯仿、DMAc、DMF、DMSO 等强极性非质子溶剂,不溶于乙醇、丙酮及四氢呋喃等常用溶剂。

Table 1 The viscosity data of PAES-An copolymers

POLYMERS	PAES-An10	PAES-An20	PAES-An30
$[\eta]$ (dL/g)	0.52	0.68	0.56

Determined by an Ubbelohde viscometer in thermostatic container with a concentration of 0.5 g/dL in DMAc at (25 ± 0.1)℃

2.2 PAES-An 的红外及核磁表征

图 1 为 PAES-An 系列聚合物的红外谱图,从谱图中可以看出,在 1587 和 1484 cm^{-1} 处出现了苯环的骨架振动峰,在 1326 和 1297 cm^{-1} 出现了砜基的特征吸收峰, 1005 和 1245 cm^{-1} 分别对应于联苯结构和二苯醚结构的振动吸收峰,这些谱峰与联苯聚芳醚砜 (PPSU) 的红外谱图是相一致的^[12]. 与 PPSU 红外谱图相比,PAES-An 系列聚合物的红外谱图中在 1674 cm^{-1} 处出现了新的谱峰,为蒽醌单元中羰基的振动吸收峰,以谱图中的 Ar—O—Ar 键的振动吸收峰为基准对谱图进行归一化处理后,可以看出该处的谱峰强度随着蒽醌单体投料量的增加而逐渐增强,说明蒽醌基团已成功地引入到聚合物中,并且能够通过调整单体投料比来控制聚合物中的蒽醌含量.

以 PAES-An20 为例,图 2 给出了该聚合物的氢核磁谱图,图中的谱峰很容易进行指认和归属,蒽醌上的 3 种氢分别对应于谱峰 e、f、g,积分面积比值为 1:1:1,其中 H_g 由于受到羰基的强吸电子作用,其化学位移出现在最低场. 通过谱峰 g 和谱

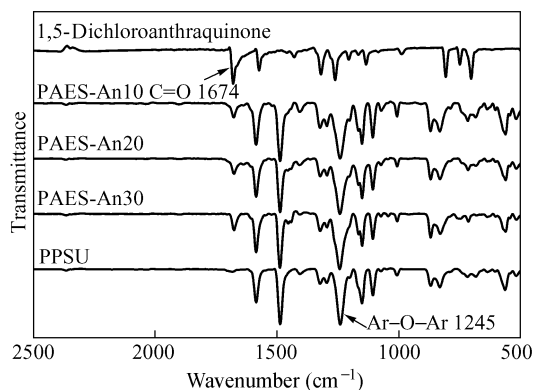


Fig. 1 FTIR spectra of An-monomer, PAES-Ans and PPSU

峰 a 的积分面积比值可以算出蒽醌基团的引入量为 19.8%,与利用单体投料比控制的蒽醌理论含量 20% 基本一致,进一步证明了我们得到了预期结构的聚合物 PAES-An20. 其他 2 种聚合物 PAES-An10 和 PAES-An30 的核磁谱图与上述描述相类似,实际含量与理论含量也基本一致,这里就不再赘述.

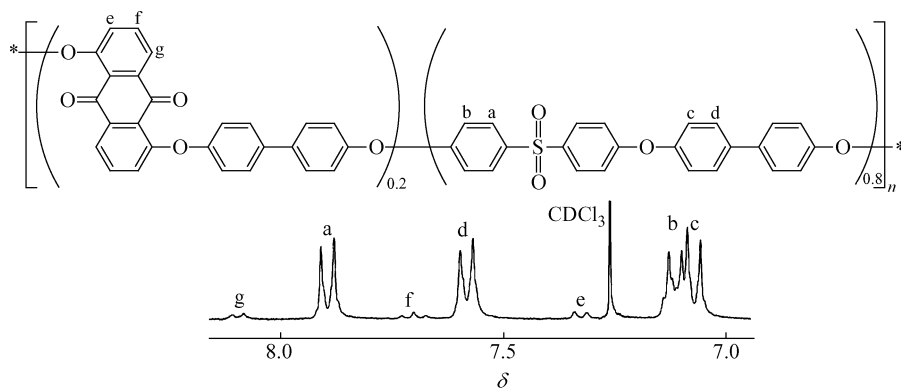


Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of PAES-An20

图 3 为聚合物的紫外可见吸收光谱图,测试条件为以氯仿为溶剂,聚合物 PAES-An10, PAES-An20 及 PAES-An30 的质量-体积浓度相同均为 4 mg/mL . 从图中可以看出,1,5-二氯蒽醌单体的最大吸收峰出现在 347 nm 处,而引入到聚合物中后,其最大吸收峰位置发生了红移,出现在 378 nm 处,这主要是由于双氯蒽醌单体发生亲核缩聚反应后,氯原子被氧原子所取代,受苯氧基团较强的推电子作用影响,蒽醌单元的推拉电子效应增强,使得蒽醌单元上电子跃迁变得更加容易,导致了谱峰的红移,其谱峰强度也随着聚合物中蒽醌

含量的增加逐渐增大.

2.3 PAES-An 的热性能表征

利用差示扫描量热仪 (DSC) 和热失重分析仪 (TGA) 对 PAES-An 系列聚合物进行了热性能测试. 图 4 为聚合物在氮气条件下的 DSC 曲线,从图中可以看出所合成的 PAES-An 系列聚合物在测试温度范围内都仅出现了一个二级相转变,为聚合物的玻璃化转变温度 T_g ,而无结晶及熔融峰,说明该系列聚合物的聚集态为无定型结构. 制备的 PAES-An 系列聚合物的玻璃化转变温度在 $236 \sim 243\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,均高于联苯聚醚砜 (PPSU)

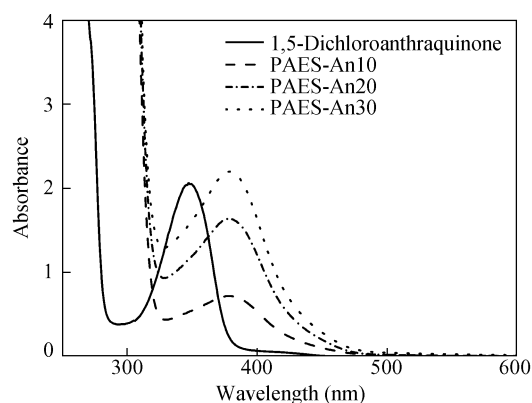


Fig. 3 UV-Vis spectra of anthraquinone monomer and PAES-An copolymers in CHCl_3 solution

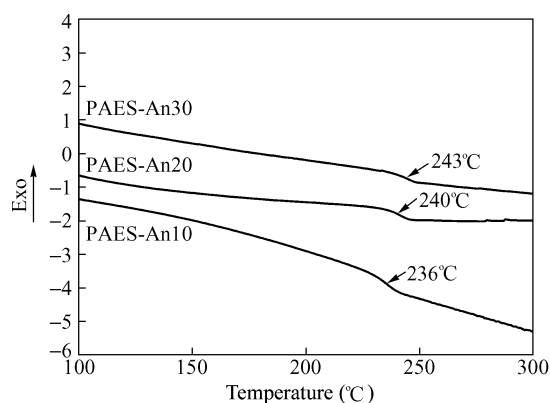


Fig. 4 DSC curves of PAES-An copolymers

220℃的玻璃化转变温度,并且随着蒽醌含量的增加,聚合物的 T_g 值呈上升趋势,这主要是由于蒽醌基团所具有的刚性平面结构提高了聚合物的链刚性,进而限制了聚合物链的运动.图5为聚合物

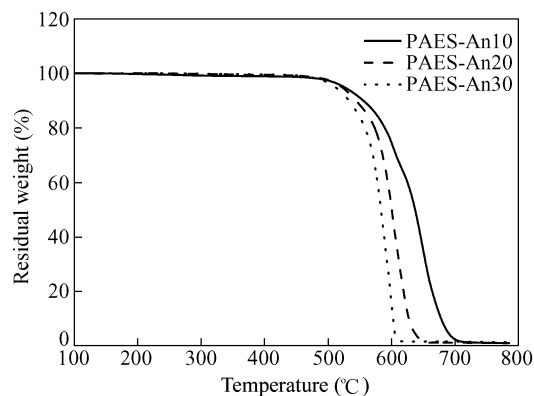


Fig. 5 TGA curves of PAES-An copolymers in air

在空气中的热失重曲线,可以看出,随着蒽醌含量增加,聚合物的热稳定性略有下降,但分解温度均在 500℃ 以上. PAES-An10, PAES-An20 及 PAES-An30 在空气条件下的 5% 热失重温度分别为 524℃, 521℃ 及 511℃,表现出良好的热稳定性,能够满足聚芳醚砜类树脂 350℃ 左右的加工温度要求,因此可利用熔融共混的加工方式对聚芳醚砜类树脂进行染色加工.

3 结论

本文给出了一种高分子量含蒽醌结构聚芳醚砜的合成方法,氢核磁、红外光谱、紫外可见光谱等表征证明聚合物的结构与预期设计结构相一致.该类聚合物具有较高的玻璃化转变温度及热分解温度,显示出了良好的耐热性能,有望作为色母料应用到聚芳醚砜类树脂的染色加工中,其他相关性能测试有待于进一步研究.

REFERENCES

- 1 Yang Hu(杨虎), Zhu Puxin(朱谱新), Wu Dacheng(吴大诚). Dyestuff Industry(染料工业), 2000, 37(6): 4~7
- 2 Xin Zhong(辛忠), Feng Yan(冯岩), Huang Deyin(黄德音). Journal of Functional Polymers(功能高分子学报), 1994, 17(3): 344~356
- 3 Wang Jiexiong(王杰雄), Zhang Shufen(张淑芬), Tang Bingtao(唐炳涛). Dyestuffs and Coloration(染料与染色), 2006, 43(1): 5~8
- 4 Rainer H. WO, 2002051942. 2002-07-04
- 5 Buruiana E C, Buruiana T. Eur Polym J 2001, 37: 2505~2511
- 6 Meng Q, Huang D, Chen L. Dyes and Pigments, 2001, 50: 127~131
- 7 Meng Q H, Huang D Y, Wei S H. J Appl Polym Sci., 2002, 83: 1252~1257
- 8 Mishra A K, Jacob J, Ilen K M. Dyes and Pigments, 2007, 75: 1~10
- 9 Song Z P, Zhan H, Zhou Y H. Chem Commun, 2009, 448~450
- 10 Zheng Y J, Zheng J, Dou L T. J Mater Chem, 2009, 19: 8470~8477
- 11 Wu Zhongwen(吴忠文). Chinese patent, CN 200610016722. 2006-10-11
- 12 Huang Rui(黄锐), Qi Kun(齐昆). China Plastic Industry(塑料工业), 1993, (5): 53~57

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(ARYLENE ETHER SULFONE) CONTAINING ANTHRAQUINONE MOIETIES

Zeng-duo Cui, Yong-peng Wang, Hai-bo Zhang, Zhen-hua Jiang

(*Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012*)

Abstract Thermo-stable anthraquinone chromophores were covalently introduced into high performance polymer poly(arylene ether sulfone) *via* nucleophilic polycondensation reaction using 4,4'-difluorodiphenyl sulfone, 4,4'-biphenol and 1,5-dichloroanthraquinone. The content of anthraquinone chromophores could be well controlled by the feed ratio of anthraquinone monomer, 1,5-dichloroanthraquinone. This series of novel poly(arylene ether sulfone) colorants containing 10%, 20% and 30% anthraquinone units (PAES-An 10, 20 and 30) have high molecular weight and show good solubility in high polar aprotic solvents. FTIR and NMR characterizations confirmed the structures of these obtained polymers. A preliminary study of their spectroscopy characteristics was conducted by UV-Vis method. PAES-An polymers show similar spectroscopy behavior but a little red-shift compared to the anthraquinone monomer due to the change of substituent groups after being introduced to PAES. Thermal properties of PAES-An polymers were investigated by DSC and TGA measurements. The introduction of anthraquinone chromophore can increase the glass transition temperature of PAES for its rigid plane structure. It is worth noting that they all show high thermal stability with degradation temperature above 500°C, much higher than the processing temperature of poly(arylene ether sulfone) polymers. High thermal stability and good compatibility make them show potential use for the dying process of high performance plastic poly(arylene ether sulfone).

Keywords Poly(arylene ether sulfone), Nucleophilic polycondensation, Anthraquinone, Polymer dyes