

含硫醚和二氮杂萘酮结构聚芳醚酮的合成与性能*

廖功雄 蹇锡高** 何 伟 靳奇峰

李 荃 吴立豪

(大连理工大学化工学院高分子材料系 大连 116012) (大连宝力摩新材料有限公司 大连 116012)

摘 要 通过4,4'-硫代二酚(TBP)、4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮(DHPZ)与4,4'-二氟二苯酮(DFK)反应合成出不同组分的高分子量共聚芳醚酮.对聚芳醚酮的结构进行了FT-IR、 ^1H -NMR和 ^{13}C -NMR表征,表明共聚酮为无规结构.对共聚芳醚酮的热性能、结晶性能、拉伸性能、溶解性能进行了测试,结果表明随硫醚结构含量的增加,共聚醚酮的玻璃化转变温度降低,材料韧性增强,溶解性能变差,所得的共聚物为无定型态,但由TBP和DFK制得的均聚醚酮为半结晶性.

关键词 聚芳醚酮、4,4'-硫代二酚、4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮、高性能聚合物

开发新型含二氮杂萘酮结构的聚芳醚系列聚合物成为高性能聚合物领域内新的研究点^[1~4].二氮杂萘酮结构赋予了聚合物以极好的溶解性和耐高温性,但分子结构中链的扭曲和聚合物高的玻璃化转变温度,使得它们很难按一般的熔融加工方式进行加工,从而极大的限制了它们的应用前景,因此对其进行物理或化学改性以改善熔融加工性就有着十分重要的意义.本课题组对含二氮杂萘酮结构聚芳醚酮(PPEK)与聚苯硫醚(PPS)共混物进行了研究,发现聚苯硫醚的加入可以极大的改善PPEK的熔融流动性能,但从热力学角度看,二者在微观上是不相容的,这对材料的许多宏观性能特别是力学性能是不利的^[5].以化学改性的方法在PPEK中引入硫醚键,一方面可以增加分子链中的柔性基团含量,从而改善PPEK熔融加工性,另一方面有望作为PPEK与PPS共混物相容剂以改善共混物的许多宏观性能,所以能合成出含硫和二氮杂萘酮结构的聚芳醚酮将有很重要的意义.在合成含硫聚芳酮类时,引入硫醚键往往是以硫化钠或硫作为硫源,采用类似于PPS的合成方式进行^[6],这种方法虽然硫源简单易得,但是其对设备要求较高,而且很难得到高分子量的聚合物.在合成含硫和二氮杂萘酮结构聚芳醚酮时,Ding等采用了一种新型含硫单体经多步有机反应得到了高聚物^[7],这种合成方法受到了单体来源和多反应步骤的限制而难以推广.本文以含硫醚键的双酚单体4,4'-硫代二酚(TBP)为硫源,用易操作的溶液缩聚方法合成出了高分子量

的聚芳醚酮,并对所得聚合物的热性能、力学性能和溶解性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 主要原料

TBP,参考文献[8]方法合成.*N*-甲基吡咯烷酮(NMP),进口分装,减压蒸馏得到.4,4'-二氟二苯酮(DFK),工业品,酒精重结晶得到.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.

1.2 含硫醚和二氮杂萘酮结构聚芳醚酮的合成及精制

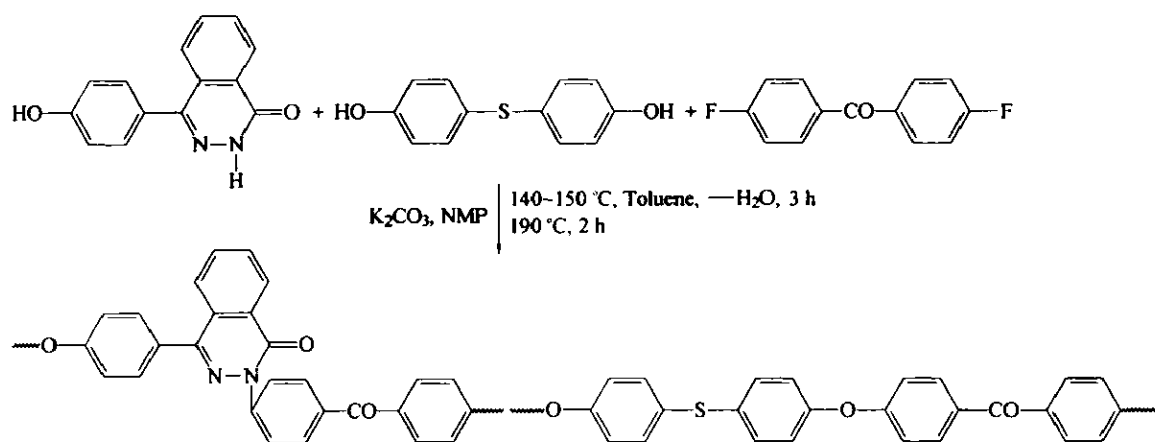
以TBP摩尔含量为30%的聚芳醚酮的合成为例.在带机械搅拌的100 mL三口烧瓶中一次性加入0.3929 g TBP(0.0018 mol)、1.0006 g DHPZ(0.0042 mol)、1.3091 g DFK(0.006 mol)、3 g K_2CO_3 、9 mL NMP和20 mL甲苯.于130~140℃甲苯回流带水3 h后逐步升温蒸除甲苯,再在190℃反应2 h,得到极其粘稠的聚合物,整个反应过程在 N_2 保护下进行.降温至130℃左右,用15 mL *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC)或*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)稀释,用热水沉降后水煮30 min得白色条状物,在红外灯下烘干,用50 mL氯仿溶解,并用10%盐酸溶液将溶液清洗2~3遍,过滤,用200 mL酒精将聚合物沉降出来,烘干得白色絮状聚合物,所得聚合物即可进行各种性能测试.

1.3 测试

配成0.5%聚合物氯仿溶液,于25℃下乌式

* 2001-10-31 收稿,2002-03-14 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 59473901);** 通讯联系人

粘度计中四点法测定特性粘度。 $^1\text{H-NMR}$ 表征是在 JELO FX-90Q 型核磁共振仪上,以 CDCl_3 为溶剂,TMS 为内标测定; $^{13}\text{C-NMR}$ 表征是在 Varian VA400MHz 型核磁共振仪上,以 CDCl_3 为溶剂,TMS 为内标测定;FT-IR 表征是在 Nicolet-20DXB 型红外光谱仪上,采用 KBr 压片法测试;广角 X-射线测试是用日本理学电机 D/max-2400 X 射线衍射仪,扫描范围 $2\theta = 4 \sim 40^\circ$;玻璃化转变温度 (T_g) 是用 Perkin-Elmer DSC-7,氮气环境,升温速度为 10 K/min ;样条采用浇膜法制得,样条规格为 $6 \text{ mm} \times 60 \text{ mm} \times 0.06 \text{ mm}$,在日本岛津 AG-2000A 型万能电子试验机上测试薄膜拉伸性能,拉伸速度为 50 mm/min ,称约 0.15 g 聚合物放于 15 mL 选用的溶剂中,24 h 后观测其溶解性,不溶聚合物用喷灯加热至溶剂沸腾,并保持 20 min ,观测其溶解性。



Scheme 1 Synthetical route of polyetherketone containing sulfide and phthalazinone moieties

Table 1 The polyetherketones and their intrinsic viscosity after 2 h reaction at 190°C

Polyether ketone	The feed molar ratio of bisphenols in the reactants		η_{inh} (dL/g)
	DHPZ	TBP	
PPEK	1.0	0	0.46
ZS91	0.9	0.1	0.50
ZS82	0.8	0.2	0.51
ZS73	0.7	0.3	0.83
ZS55	0.5	0.5	1.26
ZS37	0.3	0.7	— ^a
ZS010	0	1.0	—

^a Insoluble in chloroform

由表 1 可见,所得到的聚合物均具有较高的分子量.在相同的反应条件下随反应物中 TBP 含量的增加,所得聚芳醚酮特性粘数增大,从而表明 TBP 的活性要高于 DHPZ.这可以从分子结构上得

2 结果与讨论

2.1 合成

含硫醚键和二氮杂萘酮结构聚芳醚酮的合成路线如反应式 1 所示.

该反应为芳环亲核取代.文献报道的类似反应所采用的反应介质均为非质子双极性的 NMP,并认为用环丁砜、DMAc 等一般极性溶剂无法得到高分子量的聚合物^[9],通过实验也证实了这点,当 TBP 含量超过 20% 时,用环丁砜做溶剂, 200°C 以上缩聚得到的是交联性聚合物,在 200°C 以下则无法得到高分子量的聚合物.不过,实验中我们也发现用 NMP 和环丁砜的混合溶剂(比如体积比 NMP:环丁砜 = 1:1)也能得到非交联性的高分子量聚芳醚酮.表 1 列出了所得的聚芳醚酮及其特性粘数.

到解释,TBP 中硫原子虽具有一定的吸电子能力,由于其空轨道产生的共轭效应,使 TBP 中酚羟基上电子云密度增加,从而有利于亲核取代反应的进行,而 DHPZ 分子中的 N—H 结构虽然在芳环亲核取代反应中起到了酚羟基的作用,但其活性较低^[10],所以 DHPZ 含量较多的聚芳醚酮分子量要低一些.

2.2 表征

2.2.1 FT-IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 的表征 以 ZS55 为例对所合成的聚芳醚酮进行了 FT-IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 的表征.

图 1 为 ZS55 化学位移 δ 在 $6.6 \sim 8.8$ 之间的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图.图中化学位移在 8.6 左右出现的一组峰是含二氮杂萘酮结构聚合物及其特征的吸收

峰.与 PPEK 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图^[11] 相比较,其强度明显降低,这主要是因为 ZS55 中 DHPZ 含量只为 PPEK 的一半;同时,化学位移在 7.33 左右出现了一组峰,经初步计算该峰正是硫醚键邻位苯环氢原子的吸收峰.

图 2 为 ZS55 FT-IR 谱图中波数在 700 ~ 2000 cm^{-1} 的部分.原谱图中 3300 cm^{-1} 处—OH 的特征吸收峰消失而 1240 cm^{-1} 处 C—O 键强的特征峰表明单体发生反应生成了醚键,在 1090 cm^{-1} 左右也出现了较弱的吸收峰,这是芳环间硫醚键的特征峰.

综上所述,合成的高分子量聚醚酮含有硫醚和二氮杂萘酮结构.

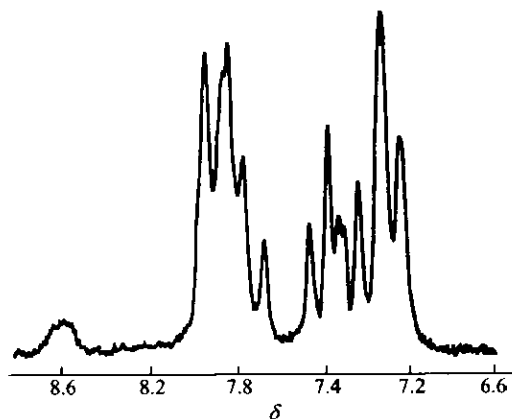


Fig.1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of ZS55

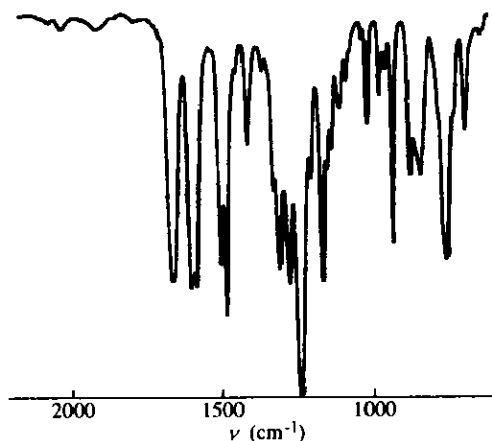
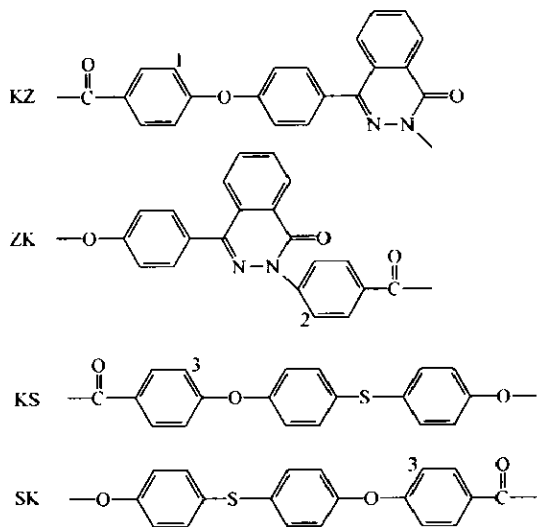


Fig.2 FT-IR spectrum of ZS55

2.2.2 序列结构 用 $^{13}\text{C-NMR}$ 对 ZS73 和 ZS37 的序列结构进行了研究用 $^{13}\text{C-NMR}$ 研究芳香性共聚酮已有报道^[12].由于 DHPZ 结构不是对称的,所以下图所示的特征峰 C_1 , C_2 的 ^{13}C 核磁谱图的化学位移相差很大,分别为 119.8 和 125.3.图中

所示的另一个特征峰 C_3 的化学位移为 117.7.



根据各特征峰的信号强度与所有不同的键接方式信号总强度之比,并按以下公式可得各键接方式的成键或单元的含量(各峰用化学位移的整数值代表):

$$P_{KZ} = S_{119} / (S_{119} + S_{125} + S_{117}), P_{ZK} = S_{125} / (S_{119} + S_{125} + S_{117}),$$

$$P_S = 2P_{SK} = 2P_{KS} = S_{117} / (S_{119} + S_{125} + S_{117})$$

$$P_Z = P_{KZ} + P_{ZK}$$

$$P_{ZS} = P_{ZKS} / P_Z = (P_{ZK} \cdot P_S + P_Z \cdot P_{KS}) / P_Z$$

$$P_{SZ} = P_{SKZ} / P_S = (P_{SK} \cdot P_Z + P_S \cdot P_{KZ}) / P_S$$

其中下标 Z, S, K 分别代表共聚物中 DHPZ, TBP, DFK 形成的单元结构, P_{KZ} , P_{ZK} , P_{SK} , P_{KS} , P_{ZKS} , P_{SKZ} , P_Z , P_S 分别为各种键接或单元的含量.

根据以下定义公式可以确定共聚物的无规度和平均序列长度:

$$B = P_{ZS} + P_{SZ}$$

$$L_{ZK} = 1 / P_{ZS}, L_{SK} = 1 / P_{SZ}$$

其中 B 为无规度, L 为平均序列长度.由这些公式得到的 ZS73 和 ZS37 的计算结果见表 2.

Table 2 Compositions of copolyetherketones at different ratios of feed

	ZS73	ZS37
P_{KZ}	0.33	0.11
P_{ZK}	0.36	0.13
P_Z	0.69	0.24
P_S	0.31	0.76
$P_Z : P_S$	69:31	24:76
P_{ZS}	0.33	0.79
P_{SZ}	0.70	0.23
B	1.03	1.02
L_{ZK}	3.03	1.27
L_{SK}	1.43	4.35

由表可见, P_{ZK} 要大于 P_{KZ} , 说明 DFK 与 DHPZ 的两个反应基团具有明显的反应活性差异. 共聚物中 TBP 结构的含量要高于投料比, 说明 TBP 的活性要高于 DHPZ, 从而进一步证明了前述的结果. ZK 序列和 SK 序列平均长度与投料比有很大关系, 含量较少的组分平均序列长度较小, 但共聚物的无规度均约为 1, 说明得到的共聚酮中 ZK 和 SK 序列呈无规分布.

2.3 性能

2.3.1 热性能 图 3 和 4 是在经高温消除热历史后骤冷制得的聚芳醚酮 DSC 谱图以及玻璃化转变温度随组分的变化图. 所有的聚芳醚酮均未检测出熔融峰, 在 137 ~ 263℃ 的温度范围内均只出现了一个玻璃化转变温度, 而且玻璃化转变温度随组分变化呈较好的线形关系, 由此进一步表明生成的聚芳醚酮是无规共聚物.

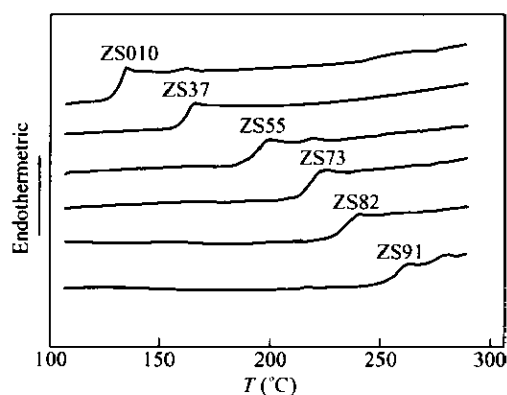


Fig. 3 DSC curves of polyetherketones containing sulfide and phthalazinone moiety

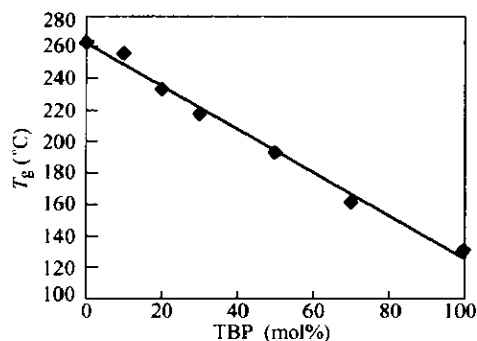


Fig. 4 T_g s versus TBP content curve

2.3.2 结晶性能 由 WAXS 测得的退火处理后的 ZS010, ZS37, ZS55 广角 X-射线衍射图见图 5. 由图可以看出, 除 ZS010 之外, 两种共聚物均为无定型态. 而 ZS010 有较为尖锐的吸收峰, 说明该

聚合物有一定的结晶性, 但从峰型来看, 该聚合物的结晶性并不十分完美. 所以骤冷制得的 ZS010 样品在 DSC 中未检测出熔融峰与 ZS010 的结晶速度慢和晶型不完美有关.

对退火处理后的 ZS010 再次进行 DSC 测试, 得到较为明显的熔融峰, 熔点为 261.9℃

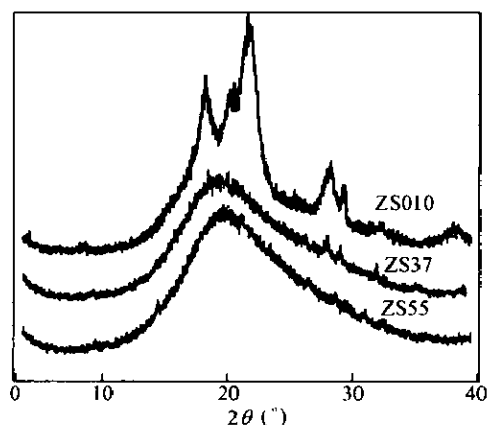


Fig. 5 Wide angle X-ray scattering curves of copolyetherketones

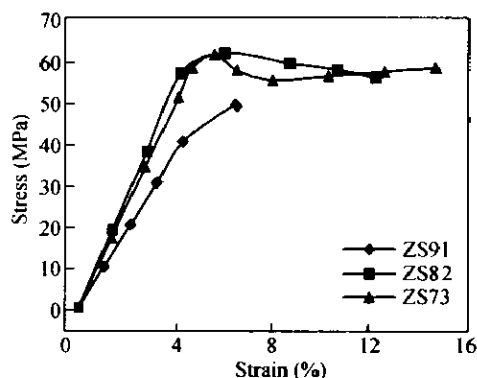


Fig. 6 Tensile properties of polyetherketones containing sulfide and phthalazinone moieties

2.3.3 拉伸性能 用于测试拉伸性能的 ZS91, ZS82, ZS73 三种共聚芳醚酮样条是通过氯仿浇膜的方式制得的, 这几种聚芳醚酮均能成有较好韧性的非透明性膜, 膜的颜色随硫醚结构含量的增加而加深. 图 6 是 ZS91、ZS82、ZS73 的拉伸测试应力应变图. 由图可见, 随着反应物中硫醚结构的含量增加, 材料的断裂伸长率增大, 材料韧性增强, 断裂方式由脆性断裂转为韧性断裂, 但拉伸过程并未出现颈缩现象. 造成这种现象的原因主要是分子量的不同和分子结构的改变. 一定范围内, 分子量提高有利于增加材料的韧性. 另一方面硫醚

结构的引入使 PPEK 分子柔性大大增加,玻璃化转变温度大大降低,从而使得聚芳醚酮分子链段

较易在外力作用下发生运动,从而导致了较大形变的发生,材料韧性增强.

Table 3 The solubility behavior ^a of polyetherketones containing sulfide and phthalazinone moieties

Solvent ^b	Polymer						
	PPEK	ZS91	ZS82	ZS73	ZS55	ZS73	ZS010
NMP	+	+	+	+	+	±	-
DMAc	+	+	±	±	±	-	-
DMF	+	+	+	+	±	-	-
THF	-	-	-	-	-	-	-
Sulfolane	+	+	±	±	±	-	-
Conc. H ₂ SO ₄	+	+	+	+	+	+	+
Chloroform	+	+	+	+	+	-	-
TCE	+	+	+	+	+	+	-
Acetone	-	-	-	-	-	-	-
Ethanol	-	-	-	-	-	-	-

^a + : Soluble at room temperature; +^{*} :Soluble on heating; ± :Partially soluble on heating; - :Insoluble even on heating

^b DMAc: *N,N*-dimethylacetamide; NMP: *N*-methyl-2-pyrrolidone; DMF: *N,N*-dimethylformamide; THF: Tetrahydro-furan; TCE: tetra-chloroethane

2.3.4 溶解性能 室温和热溶解实验的结果见表 3.由表可见,ZS010 只能溶于浓 H₂SO₄ 中,而不溶所列的任何有机溶剂中.而含二氮杂萘酮结构较多的聚芳醚酮溶解性较好,能溶于多种极性有机溶剂中,这主要是因为随着聚芳醚酮中硫醚结构含量的增加,聚合物分子结构变得更加规整,甚至可能出现结晶的情况,从而导致聚合物的溶解性能变差,而含二氮杂萘酮结构较多的聚芳醚酮

分子链呈扭曲状态,且自由体积也较大,从而有利于提高聚合物的溶解性.另外,对 DMAc,DMF,环丁砜等一般极性溶剂来说,随着聚芳醚酮中硫醚结构含量的增加,它们对聚芳醚酮溶解性由能热溶解到无法溶解,特别是当硫醚结构超过 30% 时,所得聚合物无法溶于其中,这可用于解释为什么当聚芳醚酮中硫醚结构摩尔含量超过 30% 时,用这些溶剂无法得到高分子量的聚合物.

REFERENCES

1 Wang Jingyan(王锦艳),Jian Xigao(蹇锡高),Xiao Shude(肖树德),Zhang Shouhai(张守海).Acta Polymerica Sinica(高分子学报).2001,(2): 277 ~ 279

2 Liu Yanjun(刘彦军),Jian Xigao(蹇锡高),Liu Shengjun(刘圣军),Zhang Jun(张军),Wang Zhiyuan(王植源).Acta Polymerica Sinica(高分子学报).1999,(1):37 ~ 41

3 Yoshida Shu,Hay Allan S.Macromolecules,1995,28:2579 ~ 2581

4 Jian Xigao,Cheng Lin.J Polym Sci,Part A:Polym Chem,1999,37:1565 ~ 1567

5 Zhang Jun.Study on modification of novel thermostable poly(aryl ether)s(新型耐热聚芳醚树脂的改性研究).PhD Dissertation,Dalian University of Technology(大连理工大学高分子材料系博士学位论文).1999.91 ~ 92

6 Chen Xin(陈新),Chen Yongrong(陈永荣),Wu Xianqi(伍贤齐),Yu Zili(于自力),Hou Canshu(侯灿淑).Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程),1995,11:129 ~ 132

7 Ding Y,Hilal A R,Hay A S.Polym Sci,Part A:Polym Chem,1998,36:455 ~ 460

8 Zhang Xianwu(张宪武).Chemistry World(化学世界),1993,3:363 ~ 365

9 Fan Guangyu,Jin Xiaoming,Zhou Enle,Liu Kejing.Eur Polym J,1998,34:277 ~ 282

10 Paventi M,Chan K P,Hay A S.J M S Pure Appl Chem,1996,A33:133 ~ 156

11 Meng Yuezhong(孟跃中),Jian Xigao(蹇锡高),Wei Haitao(魏海涛),Wu Xiaojin(吴晓晋),Hay Allan S.Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程),1995,11:65 ~ 68

12 Gaoyan(高燕),Daiying(戴英),Jian Xigao(蹇锡高),Peng Shiming(彭世明),Xue Junmin(薛俊敏),Liu Shengjun(刘圣军).Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2000,(3):271 ~ 274

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYETHERKETONE CONTAINING SULFIDE AND PHTHALAZINONE MOIETIES

LIAO Gongxiong, JIAN Xigao, HE Wei, JIN Qifeng

(*Department of Polymer Science, Dalian University of Technology, Dalian 116012*)

LI Quan, WU Lihao

(*Dalian Polymer New Materials Co., Ltd., Dalian 116012*)

Abstract High molecular weight polyetherketones based on 4-(4-hydroxyphenyl)-1-phthalazinone (DHPZ) /4,4'-thiobisphenol TBP/4,4'-difluorodiphenylketone (DFK) were prepared by aromatic nucleophilic substitution reaction involving the toluene, *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) and anhydrous potassium carbonate. The copolymer having 50% TBP molar content was characterized by FT-IR and ^1H -NMR. The results indicated that the copolyetherketones contained sulfide and phthalazinone moieties. ^{13}C -NMR spectra were used to indentify the structure of copolyetherketones. According to ^{13}C -NMR spectra, it was found that the structural repeat units were randomly distributed in the molecular chain of the copolyetherketones. The Glass transition temperatures (T_g) were determined by differential scanning calorimetry (DSC) after being kept 5 min to remove the thermal history and cooling to room temperature at approximately 100 K/min, the results showed that no melting point temperature was detected and all the polyetherketones have only one T_g in the range of 137°C to 263°C and the T_g s decrease linearly with the increase of sulfide moiety in the copolymers, which further indicated all of the polyetherketones are random or homogeneous. The wide angle X-ray scattering was used to detected the crystallization of copolyetherketones. No crystal was formed for all the samples containing less than 70% TBP structure in the copolyetherketones and the polyetherketone polymerized by DFK and TBP was semicrystallization having melting point temperature of about 262°C. The results of the copolymers stress-strain behavior indicated that, with the increase of sulfide moiety in the copolymers from 10% to 30%, the strain at break increased obviously. The solubility tests showed that the copolymers having more phthalazinone moiety have better solubility in some polar solvents.

Key words Polyetherketone, 4,4'-Thiobisphenol, 4-(4-Hydroxyphenyl)-1-phthalazinone