

·研究简报·

双邻位甲基侧基聚芳醚酮醚酮酮/聚芳醚醚酮酮的合成与表征*

刘勇军 宋才生** 付长清 叶尚辉

(江西师范大学化学化工学院 南昌 330027)

关键词 1,4-二苯氧基苯, 4,4'-二(2,6-二甲基苯氧基)二苯酮, PEEKK, 缩聚

聚芳醚醚酮酮(PEKK)是继聚芳醚醚酮(PEEK)之后,由德国 Hoechst 公司开发出来的又一种全芳香结构热塑性耐高温特种工程塑料^[1]. 由于 PEEKK 分子链规整性好,熔融温度高,加工成型非常困难,且具有极好的耐溶剂性,只能在浓硫酸等少数溶剂中可以溶解,使其应用受到了一定的限制.人们常常在主链上引入不同的大的基团(如萘环、二氮杂萘酮)、以及在主链的芳环上引入侧基(如甲基、三氟甲基、含氯侧基等)来提高聚芳醚酮的溶解性能,或加入第三单体对其进行改性^[2-8].本文利用新合成的单体 4,4'-二(2,6-二甲基苯氧基)二苯甲酮(*o*-M₂DPOBP)与 1,4-二苯氧基苯(DPB)、对苯二甲酰氯(TPC)进行三元无规共缩聚反应,合成了一系列高分子量主链含双邻位甲基侧基的聚醚酮醚酮酮(DMPEKEKK)/聚醚醚酮酮(PEKK)无规共聚物,试图在大分子链中引入双邻位甲基侧基和改变醚酮键的比例,对 PEEKK 进行改性,从而改善其加工成型性,扩大应用范围.

1 实验原料

DPB,自制,mp 72 ~ 74℃; *o*-M₂DPOBP,参考文献[9]的方法合成;2,6-二甲基苯酚(化学纯,上海试剂一厂);4,4'-二氟二苯酮,工业品,使用前经干燥处理;TPC,mp 81 ~ 82℃,南昌双菱化工厂;无水三氯化铝(AlCl₃),AR,上海金山兴塔化工厂;DMF、DCE 为工业品,重蒸后加入 0.5 nm 分子筛干燥备用.其它试剂均为市售,未经处理直接使用.

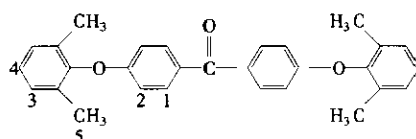
2 主要仪器

Perkin-Elmer SP one FT-IR 光谱仪,美国,KBr 压片;Bruker Vance 400 MHz 型核磁共振仪,瑞士,

CDCl₃ 为溶剂,TMS 为内标;Perkin Elmer2400 元素分析仪,美国,定量氧燃烧,以热导池作检测器;日本理学电机 DMAX-III A 型 X-射线衍射仪,日本,CuKα 40 kV/30 mA,2θ = 4° ~ 40°;Perkin-Elmer Pyris 1 DSC 仪;氮气气氛,美国,气体流速为 20 mL/min,升温速率为 20 K/min,降温速率为 40 K/min;岛津 DT-40 型热分析仪,日本,升温速率为 20 K/min,氮气气氛;η_{inh}通过树脂配成 5 g/L 的浓硫酸溶液,在 25℃恒温水槽中用乌氏粘度计测定,按 $\eta_{inh} = c^{-1} \ln t_1/t_0$ 计算.

3 单体的制备

参照文献[9]的方法合成 *o*-M₂DPOBP,熔点 mp 为 205 ~ 206℃,经 FT-IR、¹H-NMR 和元素分析证实具有以下结构:



FT-IR: 2918 cm⁻¹ (m, CH₂-H), 1660 cm⁻¹ (s, C=O), 1590 cm⁻¹, 1496 cm⁻¹ (s, Ar), 839 cm⁻¹ (ms, Ar-1, 4). ¹H-NMR (CDCl₃, δ): 7.77, 7.79 (s, 4H₁), 7.11 ~ 7.16 (m, 4H₃, 2H₄), 2.16 (s, 12H₅), 6.83, 6.85 (d, 4H₂). ¹³C-NMR (CDCl₃, δ): 194.29, 161.17, 150.59, 132.45, 131.39, 131.19, 129.16, 125.55, 114.27, 16.29. 元素分析(C₂₉H₂₆O₃)理论值(%): C 82.44, H 6.16; 测定值(%): C 82.56, H 6.09.

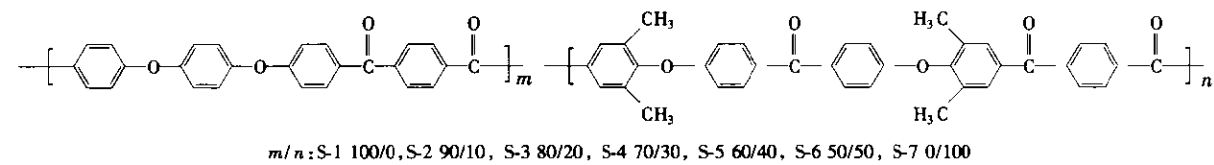
4 共聚物的合成

参照文献[10],在装有氮气导出管和搅拌器的干燥三颈瓶中,加入 6 g 无水 AlCl₃ 和 15 mL

* 2004-10-08 收稿,2004-12-01 修稿;国家 863 计划(项目号 2002AA333120)和国家自然科学基金(基金号 20264001)资助项目;

** 通讯联系人

DCE,在 0~5℃滴加含 1.5 mL DMF 的 DCE 混合液,搅拌 30 min,待溶液澄清后,改用冰盐水冷却至 -15℃左右,加入 1.31 g (0.005 mol)DPB,2.11 g (0.005 mol)*o*-M₂DPOBP 和 2.03 g(0.01 mol)TPC 反应 2 h 后,撤掉冰盐浴,在室温下继续反应 6 h,用少量 DPE 封端,反应 2 h 后用过量甲醇猝灭反应,



5 共聚物的对数比浓粘度(η_{inh})

不同组成的三元共聚物的对数比浓粘度的测试结果列于表 1.从表中可以看出,共聚物的对数比浓粘度都达到了 0.6 以上,表明合成的聚醚酮醚酮酮/聚醚醚酮酮属于高分子量的聚合物.

Sample	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7
η_{inh} (dL/g)	0.732	0.912	0.868	0.769	0.725	0.568	0.605
T_g (°C)	161	183	207	212	222	237	251
T_m (°C)	354	323	335	-	-	-	-
T_d (°C)	550	474	465	453	455	461	480

- :Not detected

6 FT-IR 分析

图 1 为共聚物 S-4 的 IR 谱图.1596,1491 cm⁻¹ 为苯环骨架振动吸收峰,1656 cm⁻¹ 处有芳酮的特征吸收峰,1228 cm⁻¹ 为芳醚不对称伸缩振动吸收峰,以上结果表明,3 种单体发生了共聚反应,得到了预期结构的共聚物.

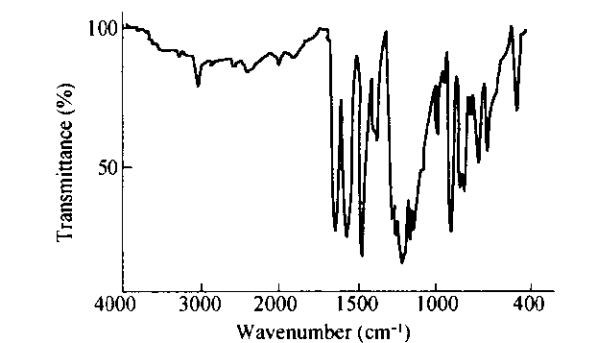


Fig. 1 The FT-IR spectrum of the polymer

7 共聚物的热性能分析

聚合物的热分析结果见表 1.结果表明,随着 *o*-M₂DPOBP/DPB 的摩尔比增加,共聚物的玻璃化转变温度 T_g 与 PEEKK 相比得到大幅度的提高,而熔融温度 T_m 却逐渐下降.*o*-M₂DPOBP/DPB 的摩尔

产物经捣碎,分别用稀盐酸和甲酸洗涤,用甲醇抽提,蒸馏水洗至中性,真空干燥得白色粉末状树脂,收率为 95% 以上.通过改变 DPB/*o*-M₂DPOBP 的摩尔比,可制得一系列不同组成的共聚物.其链段单元为

比为 100/0 时,该聚合物的 T_g 可达 251℃,这是由于双邻位甲基侧基和主链引入刚性的酮基,大大阻碍了大分子链的内旋转,同时又使得分子间排列不紧密,导致共聚物的 T_g 升高而 T_m 逐渐下降.

从共聚物热失重 5% 时的热分解温度 T_d 可以看出,随着 *o*-M₂DPOBP/DPB 比例的增加,热稳定性随之降低.该系列共聚物的热分解温度普遍比 PEEKK 低,可能是由于双邻位甲基侧基对苯环的共轭平面产生一定的张力以及甲基相对于苯环的易降解性,导致共聚物在较高温度下易分解.但此系列共聚物的 T_d 均在 450℃ 以上,仍属于一类耐热性良好的有机高分子材料.

8 共聚物的 X-射线衍射分析

共聚物结晶各晶面衍射峰的数目与位置同 PEEKK 基本一致(图 2),表明共聚物中的 PEEKK 链段仍能单独形成结晶,属于正交晶系^[11].图中各衍射峰的强度随着 *o*-M₂DPOBP/DPB 比例的增加逐渐减弱.当 *o*-M₂DPOBP/DPB 比例等于 100/0 时,图谱上只出现一个弥散的衍射峰,表明在分子链中引入双邻位甲基侧基,破坏了分子链的规整性,

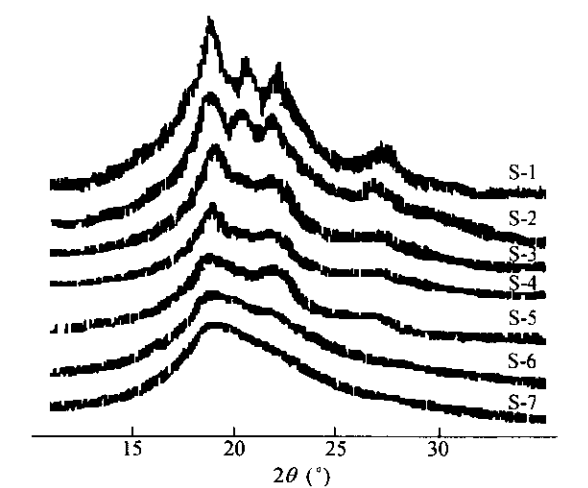


Fig. 2 WAXD diffraction parrern of polymers

使大分子链难以达到结晶所需的有序排列,这与 DSC 分析结果一致.

9 共聚物的溶解性试验

由溶解性试验(表 2)可知,随着 *o*-M₂DPOBP

比例的增加,共聚物除能溶于浓硫酸外,在一般有机溶剂中的溶解性也得到了改善,说明聚合物有望采取溶剂法加工成型,如流延或涂布成膜等.

Table 2 Solubility of copolymers

Sample	DCE	CHCl ₃	NMP	DMAC	DMSO	30% HCl	30% NaOH	$V_{(C_6H_5OH)}:V_{(C_2H_2Cl_4)}=1:1$	H ₂ SO ₄
S-1	-	-	-	-	-	-	-	-	+
S-2	-	-	-	-	-	-	-	+ -	+
S-3	-	-	+ -	-	-	-	-	+	+
S-4	-	-	+ -	-	-	-	-	+	+
S-5	+ -	-	+	+ -	+ -	-	-	+	+
S-6	+ -	+ -	+	+ -	+ -	-	-	+	+
S-7	+	+	+	+	-	-	-	+	+

+ : Soluble; - : Insoluble; + - : Swelling

综上所述,以 DPB、*o*-M₂DPOBP、TPC 在亲电条件下三元无规共缩聚,可以制得一系列高分子量的主链含有双邻位甲基侧基的聚醚酮醚酮酮/聚醚醚酮酮树脂.双邻位甲基的存在和主链刚性酮基的引入,能较大幅度的提高 *T_g*,与此同时,分

子主链的规整性受到了破坏,从而使 *T_m* 和结晶度降低,溶解性能也得到了改善.双邻位甲基为该树脂的功能化和拓宽其应用范围提供了一个潜在的功能基团.

REFERENCES

1 Zimmermann H J, Konnecke K. Polymer, 1991, 32: 3162 ~ 3169

2 Li Wei(黎苇), Cai Mingzhong(蔡明中), Song Caisheng(宋才生). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 2002, 19(7): 653 ~ 656

3 Sheng Shouri(盛寿日), Cai Mingzhong(蔡明中), Song Caisheng(宋才生). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (8): 490 ~ 493

4 Liao Gongxiong(廖功雄), Jian Xigao(蹇锡高), He Wei(何伟), Jin Qifeng(靳奇峰), Li Quan(李荃), Wu Lihao(吴立豪). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (5): 641 ~ 646

5 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

6 Sun Hui(孙辉), Wu Zhongwen(吴忠文), Zheng Yubin(郑玉斌), Zhang Wangjin(张万金). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 1999, 20(12): 1985 ~ 1986

7 Li Hui(李慧), Zhou Hongwei(周宏伟), Chen Chunhai(陈春海), Wu Zhongwen(吴忠文), Zhang Rongben(张榕本), Yu Shuyan(于澍燕). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 2003, 24(10): 1911 ~ 1914

8 Wang F, Roovers J, Toporovski P M. Macromolecules, 1993, 26: 5295 ~ 5320

9 Hale W F, Farnham A G, Johnson R N, Clendinning R A. J Polym Sci, Part A-L, Polym Chem, 1967, 5: 2375 ~ 2498

10 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 ~ 102

11 Liu Tianxi, Mo Zhishen, Zhang Hongfang, Na Hui, Wu Zhongwen. Eur Polymer J, 1997, 33: 913 ~ 918

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(ARYL ETHER ETHER KETONE KETONE)/POLY(ARYL ETHER KETONE ETHER KETONE KETONE) CONTAINING BIS(*o*-METHYL) MOIETY

LIU Yongjun, SONG Caisheng, FU Changqing, YE Shanghui

(*Department of Chemistry, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027*)

Abstract Poly(aryl ether ether ketone ketone)(PEEKK) is a kind important high-performance polymers due to their excellent thermal stability and other outstanding properties similar to PEEK and PEKK. However, the PEEKK's insolubility in common solutions and high melt point restrict its processing and applications. In this paper, a series of random copolymers composed of poly(aryl ether ether ketone ketone)(PEEKK)/poly(aryl ether ketone ether ketone ketone) containing bis(*o*-metheryl) moiety (DM-PEKEKK) were prepared by low temperature solution polycondensation of 4,4'-bis(2,6-dimethylphenoxy)diphenylketone (*o*-M₂DPOBP), 1,4-dipheoxylbenzene (DPB) and terephthaloyl chloride (TPC) in 1,2-dichloroethane with the presence of AlCl₃ and DMF. The copolymers were characterized by FT-IR, DSC, WAXD, TGA, etc. The results show that glass transition temperature increases greatly with the increasing of the ratio of *o*-M₂DPOBP/DPB, while melting temperature and crystallinity of copolymers decrease. The solubility of the copolymers is improved greatly, while the copolymers still exhibit excellent thermostability.

Key words 1,4-dipheoxylbenzene, 4,4'-Bis(2,6-dimethylphenoxy)diphenylketone, PEEKK, Polycondensation