

·研究简报·

一种可溶性多氯取代的聚芳醚酮酮的合成*

盛寿日** 康宜强 黄振中 陈国华 宋才生

(江西师范大学化学学院 南昌 330027)

关键词 聚芳醚酮酮, 四氯对苯二甲酰氯, 低温溶液缩聚

聚芳醚酮具有优异的机械性能、耐热性、耐化学腐蚀性等优点因而被广泛应用于航空航天、电子器件、机械仪表等领域^[1,2]. 传统的聚芳醚酮由于其主链的规整性和刚性, 使其难溶难熔, 给加工和应用带来一定的困难. 近20年来, 人们不断开发新的品种, 通过在聚合物分子主链中引入柔性的醚键、取代侧基(苯基、三氟甲基、甲基等)或者引入扭曲、非平面的联苯、萘环、氮杂萘环等结构来不同程度地提高聚芳醚酮的溶解性, 从而改善聚芳醚酮的加工性能^[3-8]. 亲电取代路线合成聚芳醚酮具有单体廉价易得、聚合反应条件温和、成本较低等优点. 本文在低温溶液缩聚合成聚芳醚酮酮(PEKK)的基础上^[9], 通过四氯对苯二甲酰氯与二苯醚进行亲电取代反应, 合成了一种新型可溶性的多氯取代的 C-PEKK, 并用 FT-IR, DSC, WAXD, TG 等对其进行了表征.

1 试剂与仪器

对苯二甲酰氯(TPC)(南昌农药厂), 熔点为 81~83℃; 二苯醚(DPE)(上海试剂总厂)重蒸后使用; 无水 AlCl_3 (AR, 上海金山兴塔化工厂); 1,2-二氯乙烷(DCE)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)均为工业品, 重蒸后加入 0.5 nm 分子筛干燥备用; 其余试剂均为市售分析纯试剂.

WC-1 型显微熔点仪(温度未经校正); Perkin-Elmer 2400 型元素分析仪; HP 5989B 质谱仪(EI 方式电离); Perkin-Elmer SP One FT-IR 光谱仪; Perkin-Elmer Pyris 1 差热扫描量热仪(升温速率为 20 K/min, N_2 气氛); Shimadzu DT-40 热分析仪(升温速率为 10 K/min, N_2 或空气气氛); 日本理学电

机 D/MAX-III B 全自动 X 射线衍射仪, Cu 靶, 30 kV, 扫描角度 10~40°; 对数比浓粘度 η_{inh} : 配制浓度为 0.5 g/dL 的浓硫酸溶液, 30℃ 用乌氏粘度计测定, 依据 $\eta_{inh} = \ln t/t_0 c^{-1}$ (dL/g) 计算.

2 四氯对苯二甲酰氯(TCTPC)的合成

在装有氯气导管、干燥的三口瓶中加入 20.3 g (0.10 mol) TPC 及 0.28 g (0.005 mol) 铁粉和三氯化铁 1.6 g (0.01 mol), 升温至 120℃ 通入氯气反应约 2 h, 然后继续升温至 175~180℃ 进行氯化至不再吸氯为止, 冷却, 加入 50 mL 四氯化碳和活性炭回流脱色, 趁热过滤, 滤液浓缩, 析出固体, 再用四氯化碳进行结晶得到白色晶体 27.25 g, 收率 80%. 熔点为 144~145℃; EI-MS (70 eV): m/z = 340 (M^+ , 15.26), 342 ($\text{M}^+ + 2$, 12.46), 305 (100.00), 277 (59.47), 249 (22.36), 214 (23.64), 177 (23.31), 142 (47.66), 107 (36.28), 95 (8.48), 71 (21.04), 47 (15.61); FT-IR (cm^{-1}): 1776, 1377, 1354, 1242, 1164, 945, 893, 743, 697, 589, 482.

3 多氯取代聚芳醚酮酮(C-PEKK)的合成

将 6.68 g (0.05 mol) 无水 AlCl_3 和 20 mL DCE 加入装有通氮管和机械搅拌器的干燥三口瓶中, 于 0~5℃ 滴加 2.5 mL (0.025 mol) NMP 和 5 mL DCE 混合液, 约 10 min 滴完, 依次加入 3.4078 g (0.01 mol) TCTPC 和 1.7021 g (0.01 mol) DPE, 于 -10℃ 左右反应 2 h, 室温反应 1 h, 出现“爬杆”现象, 再滴加 5.0 mL 氯仿, 继续反应 2 h 后, 得黄色粘稠状的聚合物, 滴加适量 DPE 封端, 约 1 h 后, 在冰浴冷却下用 50 mL 甲醇猝灭反应. 过滤, 用甲醇洗涤和抽提, 得淡黄色粉末状树脂, 收率 95%.

* 2004-03-05 收稿, 2004-04-27 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20264001)、国家“863”计划(项目号 2002AA333120)和江西省自然科学基金资助项目; ** 通讯联系人

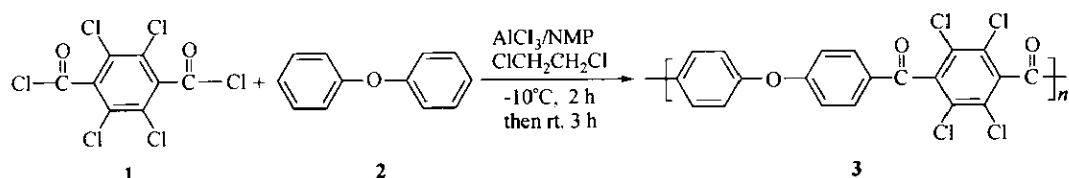


Fig. 1 Synthetic route for the C-PEKK

4 反应条件对聚合物粘度的影响

TCTPC 和 DPE 的摩尔比、催化剂及 NMP 的用量均对聚合物的粘度有较大的影响. 实验结果表明, 当单体摩尔比控制在 1:1 左右、单体浓度为 0.30 ~ 0.36 mol/L、 AlCl_3 /TCTPC 的摩尔比为 5 ~ 6 以及 NMP/TCTPC 的摩尔比为 2.5 ~ 3 时, 聚合物对数比浓粘度为 0.75, 表明聚合物具有较大的分子量, 而且聚合反应时间较聚芳醚酮酮(PEKK)^[9] 缩短约 4 h, 这是由于酰氯单体分子上的四个氯较强的吸电性以及苯环间的共轭效应使得氯甲酰基的活性提高. 当聚合反应出现“爬杆”现象时, 在实验中采用加入氯仿使反应进一步进行, 以获得高分子量的聚合物.

5 聚合物的 FT-IR

样品的 FT-IR 谱图在 1657 cm^{-1} 处出现芳酮的特征吸收峰; 1587 cm^{-1} 和 1497 cm^{-1} 处出现苯环的骨架振动吸收峰; 1245 cm^{-1} 出现芳醚的不对称伸缩振动吸收峰; 864 cm^{-1} 处为对位二取代苯吸收峰, 由此可证明单体之间发生了缩聚反应, 生成了相应的聚合物.

6 聚合物的 DSC, WAXD 及 TG 分析

样品的 DSC 测试结果表明其玻璃化温度 (T_g) 为 270°C , 比 PEEK (143°C) 和 PEKK (156°C) 高得多(图 1). 这是由于聚合物单体单元苯环邻位上的氯取代基阻碍了聚合物骨架的自由旋转, 使得大分子链段运动困难所致. 聚合物在 250°C 热处理 30 min 后测得的 WAXD 图为一个宽大的弥散峰(图 2), 可能是由于多个氯取代基的存在, 使得聚合物大分子链难以达到结晶所需的有序排列. 同时, DSC 图谱中也无熔融吸收峰出现, 二者测试结果一致, 均表明 C-PEKK 的聚集态为无规(非晶)高分子结构.

TG(图 3)分析测得聚合物在氮气和空气气氛中热分解温度(失重 5%)分别为 525°C 和 512°C , 说明 C-PEKK 具有优异的耐热性. 同时 TG 分析表明, 在 700°C , 聚合物在氮气和空气的成炭率分别为 61% 和 54%, 表明 C-PEKK 具有比相应 PEEK、

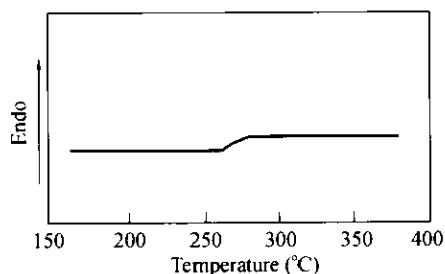


Fig. 1 DSC curve of C-PEKK

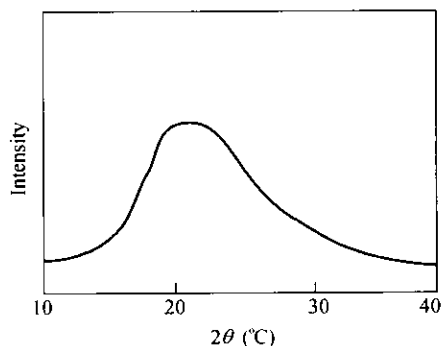
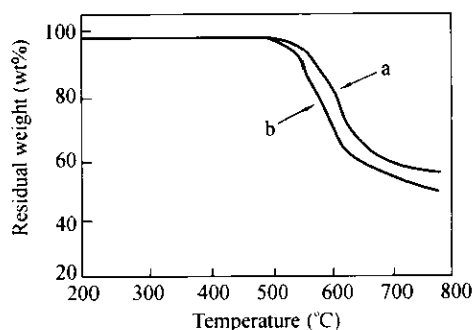


Fig. 2 WAXD spectrum of C-PEKK

PEKK 更高的成炭率, 阻燃性更优.

Fig. 3 TG curves of C-PEKK in N_2 (a) and in air (b)

7 聚合物的溶解性

在室温下, 聚合物除溶于浓硫酸外, 不溶于普通的酸碱溶液. 表 1 列出了 C-PEKK 在常见极性和非极性有机溶剂中的溶解性能(将 0.5 mg 样品用 1 mL 相应溶剂进行试验, 即 0.5 mg/mL). 由表

Table 1 The solubility of C-PEKK in different organic solvents (25℃)

DMF	NMP	DMSO	CHCl ₃	THF	CH ₂ Cl ₂	CCl ₄	Acetone	Ethanol	Toluene	Hexane
+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-

+: Soluble; -: Insoluble

1 可见, C-PEKK 能很好地溶解在强极性溶剂 DMF,NMP,DMSO 和 THF 中,而不溶于一般的弱极性或非极性溶剂中,比如,丙酮、甲苯、乙醇、二氯甲烷、正己烷等,但能迅速溶解于 CHCl₃ 中.由此可见,多氯取代基的引入使聚合物 C-PEKK 的溶解性显著提高,而未取代的 PEEK,PEKK 几乎

不溶于任何有机溶剂. C-PEKK 溶解性的提高在于多氯取代基破坏了大分子链的紧密堆砌,使溶剂分子较易进入大分子链之间,从而改善了溶解性能,这种在部分有机溶剂可溶解的特性有利于 C-PEKK 的应用研究.

REFERENCES

1 Attwood T E,Dawson P C,Freeman J L,Hoy L R J,Rose J B,Staniland P A. *Polymer*,1981,22(8):1096 ~ 1103

2 Mullins M J,Woo E P. *JMS Rev Macromol Chem Phys*,1987,C27(2):313 ~ 341

3 Ueda M,Sato M. *Macromolecules*,1987,20(11):2675 ~ 2768

4 Park S K,Kim S Y. *Macromolecules*,1998,31(10):3385 ~ 3387

5 Sheng Shouri(盛寿日),Cai Mingzhong(蔡明中),Song Caisheng(宋才生). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,1999,(4):490 ~ 493

6 Sheng Shouri(盛寿日),Cai Mingzhong(蔡明中),Song Caisheng(宋才生). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,1998,(5):616 ~ 619

7 MengYuezhong(孟跃中),Jian Xigao(蹇锡高),Allan Hay S. *Polymer Materials & Engineering(高分子材料科学与工程)*,1994,10(2):22 ~ 24

8 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 University(高等学校化学学报)*,2003,24(10):1911 ~ 1914

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

SYNTHESIS OF A SOLUBLE POLYCHLORO SUBSTITUTED
POLY(ARYLEETHERKETONEKETONE)

SHENG Shouri, KANG Yiqiang, HUANG Zhenzhong, CHEN Guohua, SONG Caisheng
(Institutes of Chemistry, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027)

Abstract A monomer of tetrachloroterephthaloyl chloride (TCTPC) was prepared by the chlorination of terephthaloyl chloride catalyzed by ferric chloride at 175 ~ 180℃ for 10 h, and confirmed by FTIR, MS and elemental analysis. A soluble polychloro substituted poly(aryletherketoneketone) (C-PEKK) was prepared by low temperature solution electrophilic Friedel-Crafts reaction of TCTPC and diphenyl ether (DPE) in 1,2-dichloroethane in the presence of AlCl₃ and *N*-methyl-2-pyrrolidinone(NMP). Effects of the molar ratio of monomers and the amounts of AlCl₃ and NMP on the polycondensation were investigated. Some propersites of the polymer was characterized by FT-IR,DSC,TGA and WAXD, etc. The results shown that the glass transition temperature(270℃) of the polymer is higher than that of pure PEEK and PEKK, and the polymer was noncrystalline. The polymer was soluble in common organic solvents such as DMF,DMSO,NMP,CHCl₃ and THF at room temperature and showed excellent thermal stability at temperature over 500℃ in air,high char yields of 61 % in nitrogen and 54 % in air at 700℃.

Key words Poly(aryletherketoneketone), Polychloro substituent, Tetrachloroterephthaloyl chloride, Low temperature solution polycondensation