

## 双邻位甲基取代的聚芳醚酮合成与表征\*

湛烈 宋才生\*\* 童永芬 温红丽 刘晓玲

(江西师范大学化学化工学院 南昌 330027)

**摘要** 两种单体 2,2',6,6'-四甲基-4,4'-二苯氧基二苯酮(*o*-M<sub>2</sub>DPOBP)和 2,2',6,6'-四甲基-4,4'-二苯氧基三苯二酮(*o*-M<sub>2</sub>DPOTPK),分别与对苯二甲酰氯(TPC)和间苯二甲酰氯(IPC)低温亲电溶液缩聚,合成了4种含双邻位甲基侧基聚醚酮醚酮酮(DM-PEKEKK和DM-PEKEKMK)及含双邻位甲基侧基聚醚酮醚酮醚酮酮(DM-PEKKEKK和DM-PEKKEKMK)聚合物.用 FT-IR、<sup>1</sup>H-NMR、DSC、TGA、WAXD 等方法对聚合物进行了表征,研究了聚合物的溶解性能.结果表明,该4种聚合物具有较高的玻璃化转变温度,良好的热稳定性和优良的溶解性能.

**关键词** 聚醚酮醚酮酮,聚醚酮醚酮醚酮酮,双邻位甲基,合成,结构与性能

自英国 ICI 公司开发聚醚醚酮(PEEK)并于 80 年代初期商品化以来<sup>[1]</sup>,聚芳醚酮作为一类新型结构的高性能特种工程塑料得到了很快的发展,不同结构的聚芳醚酮相继出现. Janson<sup>[2]</sup>等以对苯二甲酰氯和 4,4'-二苯氧基二苯酮(DPOBP)为单体合成了全对苯基位的聚醚酮醚酮酮,但由于其分子链规整性好,熔融温度高,加工成型非常困难,且具有极好的耐溶剂性,只在浓硫酸等极少数溶剂中可以溶解.人们常常在主链上引入不同的功能基团(如萘环)以及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<sup>[3-6]</sup>.如吉林大学合成了甲基取代的聚芳醚酮<sup>[7]</sup>,Wang<sup>[8]</sup>等通过亲核路线合成了甲基取代的聚芳醚酮,并对甲基进行溴化、氧化等,合成了功能化的高分子材料.本课题组在合成线型高分子量聚醚酮醚酮酮(PEKEKK)的基础上,用新合成的两种单体 2,2',6,6'-四甲基-4,4'-二苯氧基二苯酮(*o*-M<sub>2</sub>DPOBP)和 2,2',6,6'-四甲基-4,4'-二苯氧基三苯二酮(*o*-M<sub>2</sub>DPOTPK),分别与对苯二甲酰氯(TPC)及间苯二甲酰氯(IPC)低温亲电溶液缩聚,合成了4种含双邻位甲基侧基聚醚酮醚酮酮(DM-PEKEKK和DM-PEKEKMK)及含双邻位甲基侧基聚醚酮醚酮醚酮酮(DM-PEKKEKK和DM-PEKKEKMK)聚合物,研究了双邻位甲基侧基和主链引入刚性的对苯基位酮对聚合物的玻璃化转变

温度( $T_g$ )、熔融温度( $T_m$ )、结晶性和溶解性能的影响.聚合物中的双邻位甲基还可作为一种潜在的功能基团,通过对甲基进行氧化、氯化等,实现树脂的功能化.

### 1 实验部分

#### 1.1 主要原料

*o*-M<sub>2</sub>DPOBP、*o*-M<sub>2</sub>DPOTPK 参考文献[9]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、4,4'-二氟三苯二酮为工业品,使用前经干燥处理;TPC, mp = 81 ~ 82℃, IPC, mp = 43℃(南昌双菱化工厂);无水 AlCl<sub>3</sub>(AR,上海金山兴塔化工厂);*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、二氯乙烷(DCE)为工业品,重蒸后加入 0.5 nm 分子筛干燥备用.

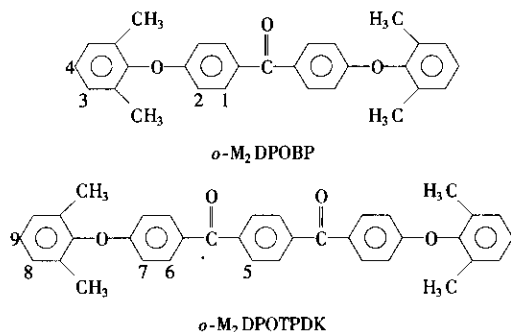
#### 1.2 主要仪器

红外光谱,Perkin-Elmer SP one FT-IR 光谱仪, KBr 压片;<sup>1</sup>H-NMR, Bruker Vance 400 M Hz 型核磁共振仪(CDCl<sub>3</sub> 为溶剂,四甲基硅烷为内标);X-RAY,日本理学电机 DMAX-III A 型 X-射线衍射仪 CuK $\alpha$  40 kV/30 mA,  $2\theta = 4 \sim 40^\circ$ ;差动扫描量热仪, Perkin-Elmer Pyris 1 DSC;氮气气氛,气体流速为 20 mL/min,升温速率 20 K/min;TG,岛津 DT-40 型热分析仪,升温速率为 15 K/min,氮气气氛; $\eta_{inh}$ ,配成 0.5 g/dL 的浓硫酸溶液,在 30℃ 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.

\* 2003-11-27 收稿,2004-03-10 修稿;国家 863 计划资助项目(项目号 2002AA333120),国家自然科学基金资助项目(基金号 20264001),江西省自然科学基金资助项目; \*\* 通讯联系人

### 1.3 单体的制备

参照文献[9]的方法合成 *o*-M<sub>2</sub>DPOBP 和 *o*-M<sub>2</sub>DPOTPKD, 熔点 mp 分别为 205 ~ 206 °C 和 194 ~ 195 °C, 经 FT-IR 和 <sup>1</sup>H-NMR 证实具有以下结构, 见示意式 1.



Scheme 1 The structures of monomers

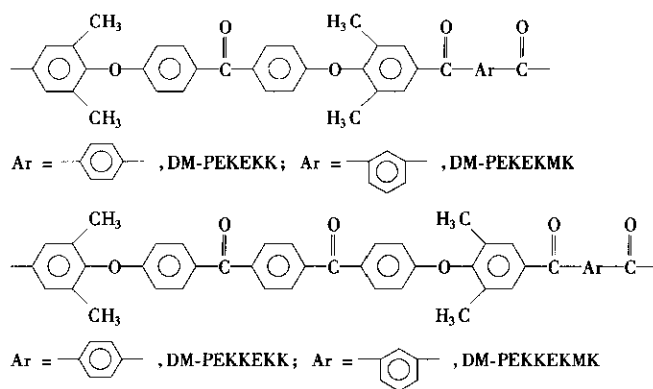
*o*-M<sub>2</sub>DPOBP, FT-IR: 2918 cm<sup>-1</sup> (m, CH<sub>2</sub>-H), 1660 cm<sup>-1</sup> (s, C=O), 1590 cm<sup>-1</sup>, 1496 cm<sup>-1</sup> (s, Ar-H), 839 cm<sup>-1</sup> (ms, Ar-1, 4). <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.77, 7.79 (4H<sub>1</sub>, 双峰), δ = 7.11 ~ 7.16 (4H<sub>3</sub>, 2H<sub>4</sub>, 多重峰), δ = 6.83, 6.85 (4H<sub>2</sub>, 双峰), δ = 2.16 (12CH<sub>2</sub>-

H, 单峰).

*o*-M<sub>2</sub>DPOTPKD: FT-IR: 2919 cm<sup>-1</sup> (m, CH<sub>2</sub>-H), 1658 cm<sup>-1</sup> (s, C=O), 1589 cm<sup>-1</sup>, 1499 cm<sup>-1</sup>, 1401 cm<sup>-1</sup> (s, Ar-H), 840 cm<sup>-1</sup> (ms, Ar-1, 4). <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.83 ~ 7.86 (4H<sub>5</sub>, 4H<sub>6</sub>, 多重峰), δ = 7.12 ~ 7.16 (4H<sub>8</sub>, 2H<sub>9</sub>, 多重峰), δ = 6.86, 6.89 (4H<sub>7</sub>, 双峰), δ = 2.16 (12CH<sub>2</sub>-H, 单峰).

### 1.4 聚合物的合成

参照文献[10]的方法, 将 14 g 无水 AlCl<sub>3</sub> 和 20 mL DCE 置于带有通氮管和搅拌器的三口瓶中, 在 -5 ~ 0 °C 滴加适量的 DMF 和 20 mL DCE 混合液, 搅拌 30 min, 直至溶液澄清后加入 8.44 g (0.02 mol) *o*-M<sub>2</sub>DPOBP, 4.06 g (0.02 mol) TPC, 置于 -15 °C 的冰盐浴中反应 1 h, 室温下反应 10 h, 滴加适量二苯醚封端, 2 h 后用甲醇猝灭反应, 将树脂捣碎后, 依次用 10% 甲酸、30% 氨水、水洗数次, 用甲醇抽提, 烘干, 得白色粉末状树脂, 其收率均在 99% 以上. 其余聚合物均按此方法合成. 其结构单元如示意式 2 所示.



Scheme 2 The structures of the polymers

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征

图 1 为 4 种聚合物的红外光谱图, DM-PEKEKK 的各吸收峰归属如下, 2919 cm<sup>-1</sup> 为甲基的伸缩振动吸收峰, 1654 cm<sup>-1</sup> 为芳酮的特征吸收峰, 苯环骨架振动吸收峰 1588 cm<sup>-1</sup>、1495 cm<sup>-1</sup>, 1219 cm<sup>-1</sup> 为芳醚特征吸收峰, 839 cm<sup>-1</sup> 处为苯环对位二取代吸收峰. DM-PEKEKMK 在 763 cm<sup>-1</sup> 处存在间位二取代吸收峰, 其余各吸收峰与 DM-PEKEKK 大致相同. DM-PEKKEKK 和 DM-PEKKEKMK 的各吸收峰与其结构也相吻合.

经对 4 种聚合物各氢原子化学位移的粗略计算, 各峰位归属如下.

DM-PEKEKK, δ = 7.93 (H<sub>d</sub>, 单峰); δ = 7.81, 7.78 (H<sub>a</sub>, 双峰); δ = 7.64 (H<sub>c</sub>, 单峰); δ = 6.88, 6.86 (H<sub>b</sub>, 双峰); δ = 2.21 (H<sub>m</sub>, 单峰). 峰高比 H<sub>b</sub>:H<sub>c</sub>:H<sub>d</sub>:H<sub>m</sub> = 1:1:1:3.

DM-PEKEKMK, 间位苯基中 g<sup>1</sup>、e<sup>1</sup> 和 f<sup>1</sup> 位质子的化学位移, 相对应 δ = 8.25 (单峰)、δ = 8.05, 8.03 (双峰) 和 δ = 7.66 ~ 7.62 (多重峰) 处的吸收峰, 其峰高比也与质子个数比相符.

DM-PEKKEKK, δ = 7.94 (H<sub>d</sub><sup>1</sup>, 单峰); δ = 7.86 ~ 7.84 (H<sub>a</sub><sup>1</sup>, H<sub>a</sub><sup>11</sup>, 多重峰); δ = 7.65 (H<sub>c</sub><sup>1</sup>, 单峰);

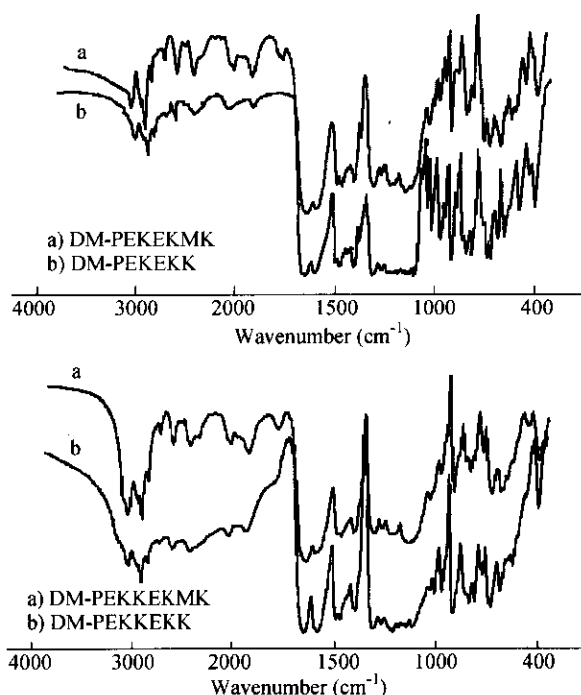
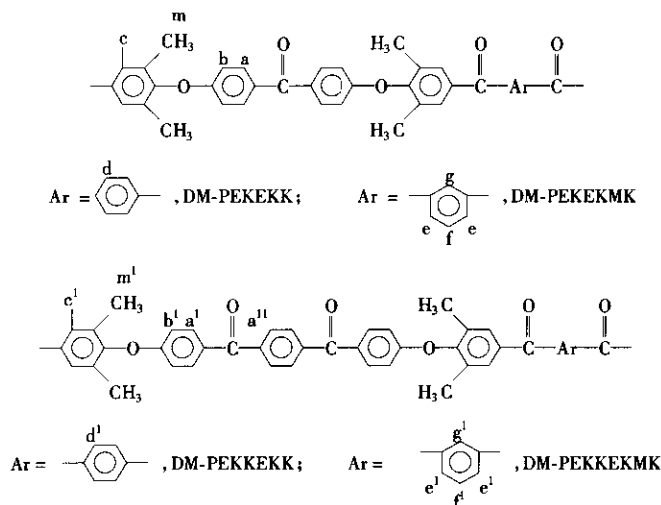


Fig. 1 FT-IR spectra of the polymers



Scheme 3 Hydrogen atoms of the polymers

### 2.3 聚合物的热分析

4 种聚合物的 DSC 分析见表 1, 由表可知, 4 种聚合物的  $T_g$  与 PEKEKK ( $T_g = 160^\circ\text{C}$ ) 相比, 均具有较高的玻璃化转变温度, 其中全对苯基位的 DM-PEKEKK 和 DM-PEKKEKK 的  $T_g$  均在  $210^\circ\text{C}$  以上, 这是由于 2 个邻位甲基的存在, 阻碍了大分子链的内旋转, 使得大分子链的构象转换能垒升高, 与此同时又使得分子间排列不紧密, 熔融温度与 PEKEKK 相比大幅度下降. 其中只有聚合物 DM-PEKKEKK 的 DSC 曲线上出现了熔融结晶峰, 说明

$\delta = 6.90, 6.88$  (Hb<sup>1</sup>, 双峰);  $\delta = 2.22$  (Hm, 单峰). 峰高比 (Ha<sup>1</sup>, Ha<sup>11</sup>): Hb<sup>1</sup>: Hc<sup>1</sup>: Hd<sup>1</sup>: Hm<sup>1</sup> = 2:1:1:1:3.

DM-PEKKEKMK, 间位苯基中 g<sup>1</sup>、e<sup>1</sup> 和 f<sup>1</sup> 位质子的化学位移, 相对应  $\delta = 8.26$  (单峰)、 $\delta = 8.05$ ,  $8.04$  (双峰) 和  $\delta = 7.67 \sim 7.60$  (多重峰) 处的吸收峰, 其峰高比也与质子个数比相符.

各谱图中  $\delta = 7.28 \sim 7.26$  处均存在吸收峰, 是由于做核磁共振的溶剂  $\text{CDCl}_3$  所产生的吸收峰.

FT-IR 和 <sup>1</sup>H-NMR 说明, 该 4 种聚合物按预期方式合成, 具有预期的结构, 如示意式 3 所示.

### 2.2 聚合物的对数比浓粘度

由乌氏粘度计测得 DM-PEKEKK 和 DM-PEKKEKK 的对数比浓粘度为均在  $0.600 \text{ dL/g}$  以上, 说明聚合物已达到高分子量聚合物的要求, 而 DM-PEKEKMK 和 DM-PEKKEKMK 粘度稍低, 是由于半扭曲的间位苯基的存在下, 降低了分子链的规整性, 从而使活性降低, 阻碍了分子链的进一步增长 (见表 1).

该聚合物为结晶聚合物, 其余 3 种聚合物的 DSC 曲线都未出现熔融结晶峰, 均为非晶态结构.

Table 1 Properties of the polymers

Polymer	$\eta_{\text{inh}}$ (dL/g)	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_d$ (°C) <sup>a</sup>
PEKEKK	0.81	160	380	530
DM-PEKEKK	0.605	251	-	480
DM-PEKEKMK	0.534	197	-	470
DM-PEKKEKK	0.610	219	260	490
DM-PEKKEKMK	0.557	190	-	474

<sup>a</sup> Weight lose 5%

聚合物的热失重分析表明,4种聚合物的热分解温度(失重5%)与 PEKEKK ( $T_d = 530^\circ\text{C}$ )相比有所降低,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4种聚合物的  $T_d$  均在  $470^\circ\text{C}$  以上,仍属于耐热性良好的有机高分子材料.

## 2.4 聚合物的 WAXD 分析

图2为两种聚合物在  $220^\circ\text{C}$  热处理 30 min 测得的广角 X-射线衍射图. DM-PEKEKK、DM-PEKEKMK 和 DM-PEKKEKMK 图谱均只出现一个弥散的峰,所以聚合物为无定型聚集态,这是由于双邻位甲基的存在所产生的空间位阻,破坏了高分子链的规整性,使之难以达到结晶所需的有序排列;对于聚合物 DM-PEKEKMK 和 DM-PEKKEKMK 来说,半扭曲间位苯基的存在又进一步破坏了其规整性.而 DM-PEKKEKK 相对于以上

3种聚合物来说,由于刚性的对苯基位酮的比例较大,达到了结晶所需的有序排列,图谱上共聚物各晶面衍射峰的数目和位置与全对位 PEKEKK 基本相同,表明聚合物与 PEKEKK 一样,属于正交晶系<sup>[11]</sup>,这与 DSC 分析一致.

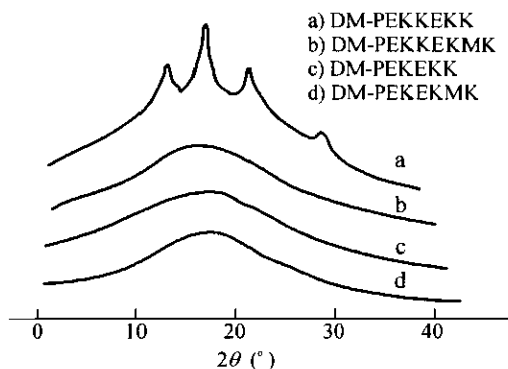


Fig. 2 WAXD spectra of the polymers

Table 2 Solubility of the polymers

Polymer	DMF	DMAC	NMP	DMSO	CHCl <sub>3</sub>	30% HCl	30% NaOH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH:C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (1:1 V/V)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
DM-PEKEKK	+	+	+	+	+	-	-	+	+
DM-PEKEKMK	+	+	+	+	+	-	-	+	+
DM-PEKKEKK	-	+ -	+	+ -	+	-	-	+	+
DM-PEKKEKMK	+	+	+	+	+	-	-	+	+
PEKEKK	-	-	-	-	-	-	-	+ -	+

+ Soluble, - Insoluble, + - Swell; Testing condition:  $30^\circ\text{C}$

## 2.5 聚合物的溶解性测试

表2为聚合物的溶解性测试结果,4种聚合物的溶解性能与 PEKEKK 相比有了明显的改善,除了能溶解在浓硫酸中以外,还能溶解于卤代烃及非质子强极性溶剂中,这为双邻位甲基的进一

步功能化,提供了便利的条件.特别是聚合物 DM-PEKEKK,待溶剂挥发后,树脂的成膜性能良好,聚合物有望采取溶剂法加工成型,如流延或涂布成膜等.

## REFERENCES

- Attwood T E, Dawson P C, Freeman J L, Hoy L R J, Staniland P A. *Polymer*, 1981, 22: 1096 ~ 1103
- Janson V, Heninrich C. WO patent. Appl. 8403891. 1983-01-01
- Sheng Shouri (盛寿日), Cai Mingzhong (蔡明中), Song Caisheng (宋才生). *China Plastics Industry (塑料工业)*, 1999, 3: 33 ~ 35
- 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
- Li Wei (黎苇), Cai Mingzhong (蔡明中), Song Caisheng (宋才生). *Chinese Journal of Applied Chemistry (应用化学)*, 2002, 7: 653 ~ 656
- Sun Hui (孙辉), Wu Zhongwen (吴忠文), Zheng Yubin (郑玉斌), Zhang Wanjin (张万金). *Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 1999, 20(12): 1985 ~ 1986
- 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 (于蔚燕). *Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2003, (10): 1911 ~ 1914
- Wang F, Roovers J, Toporowski P M. *Macromolecules*, 1993, 26: 5295 ~ 5320
- Hale W F, Farnham A G, Johnson R N, Clendinning R A. *J Polym Sci. Part A-L Polym Chem*, 1967, 5(9): 2399 ~ 2414
- 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
- Ho R M, Cheng S Z D, Hsiao B S, Gardner K H. *Macromolecules*, 1994, 27: 2136 ~ 2140

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(ARYL ETHER-KETONE)S CONTAINING BIS(*O*-Methyl) MOIETY

CHEN Lie, SONG Caisheng, TONG Yongfen, WEN Hongli, LIU Xiaoling

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

**Abstract** Four novel poly(aryl ether-ketone-ether-ketone-ketone)s (DM-PEKEKK, DM-PEKEKMK) and poly(aryl ether-ketone-ketone-ether-ketone-ketone)s (DM-PEKKEKK, DM-PEKKEMK), containing bis(*o*-methyl) moiety were prepared by electrophilic polycondensation of 2, 2', 6, 6'-tetramethyl-4, 4'-diphenoxydiphenylketone (*o*-M<sub>2</sub>DPOBP) or 2, 2', 6, 6'-tetramethyl-4, 4'-diphenoxytriphenyldiketone (*o*-M<sub>2</sub>DPOTPDK) and terephthaloyl chloride(TPC) or isophthaloyl chloride(IPC) in 1,2-dichloroethane and in the presence of AlCl<sub>3</sub> and DMF. The polymers were characterized by FT-IR, WAXD, DSC, <sup>1</sup>H-NMR, TGA and their solubility properties were tested. The results show that the polymers have high glass transition temperature, good thermostabilities and excellent solubilities.

**Key words** Poly(aryl ether-ketone-ether-ketone-ketone), Poly(aryl ether-ketone-ketone-ether-ketone-ketone), Bis(*o*-methyl) moiety, Synthesis, Properties and structure