

·研究简报·

可自交联超支化聚醚醚酮的合成与热性能研究*

牟建新¹ 马晓野¹ 张春玲² 吴伟春¹ 陈 杰¹ 姜振华^{1**}

(¹吉林大学化学学院 ²吉林大学材料科学与工程学院 长春 130012)

关键词 超支化聚醚醚酮, 交联, 封端法

近15年来,由于超支化聚合物所具有的三维椭球状结构,良好的溶解性,大量末端官能团等独特的物理、化学特性及其在涂料、添加剂、药物载体、基因载体、大分子建筑“砌块”、超分子科学等领域的潜在应用,已成为高分子研究领域的一个热点^[1-4].超支化聚合物在光通讯及微电子等领域的应用也已引起人们广泛而高度的重视^[5,6].聚合物具有良好的热稳定性及溶解性是作为微电子和光学集成线路所必需的.本文以含有大侧基的“功能性” A_2 单体2-(4-苯氧基苯基)-1,4-苯二酚(POP)与 B_3 单体1,3,5-三[(4-(4-氟苯酰基)苯氧基)苯]进行缩聚反应,得到全芳结构超支化聚醚醚酮(HPOP-PEEK).在超支化聚醚醚酮的各重复单元中含有大取代侧基,增加了自由体积,使得超支化聚芳醚酮具有很好的溶解性,能满足器件多层化制备过程的需要.但侧基的引入一方面使聚合物的溶解性得到改善;另一方面也降低了材料的使用温度和抗化学腐蚀性,限制了它的使用范围^[7,8].为此,我们采用封端法^[9],用小分子封端剂4-苯乙炔苯酚(PEP)与超支化聚醚醚酮的末端官能团反应,合成出可自交联超支化聚醚醚酮(HPOP-PEEK-PEP),并对其性能进行了初步研究.

1 试剂与仪器

1,3,5-三[4-(4-氟苯酰基)苯氧基]苯(自制,见参考文献^[10]);2-(4-苯氧基苯基)-1,4-苯二酚(简称POP,自制,见参考文献^[11]);4-苯乙炔苯酚(PEP,自制,见参考文献^[12]);无水碳酸钾(A.R.级,天津化学试剂厂);甲苯(A.R.级,北京化工厂);*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)(A.R.级,北京化工厂);甲醇(A.R.级,北京化工厂);环丁砜(锦州炼油厂),经纯制.

由Mettler Toledo DSC821⁺测定聚合物的玻璃化转变温度(T_g),升温速率10K/min.由Nicolet Impact 410傅里叶红外光谱仪上测定红外光谱.由Bruker 510(500MHz)核磁共振谱仪测定¹H-NMR谱,氘代氯仿($CDCl_3$)为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标.由Waters 410液相色谱仪测定GPC,四氢呋喃(THF)为流动相,聚苯乙烯为标样.TGA由NetzschSta449c热分析仪测定,升温速率10K/min.

2 氟封端超支化聚醚醚酮(HPOP-PEEK-F)的制备

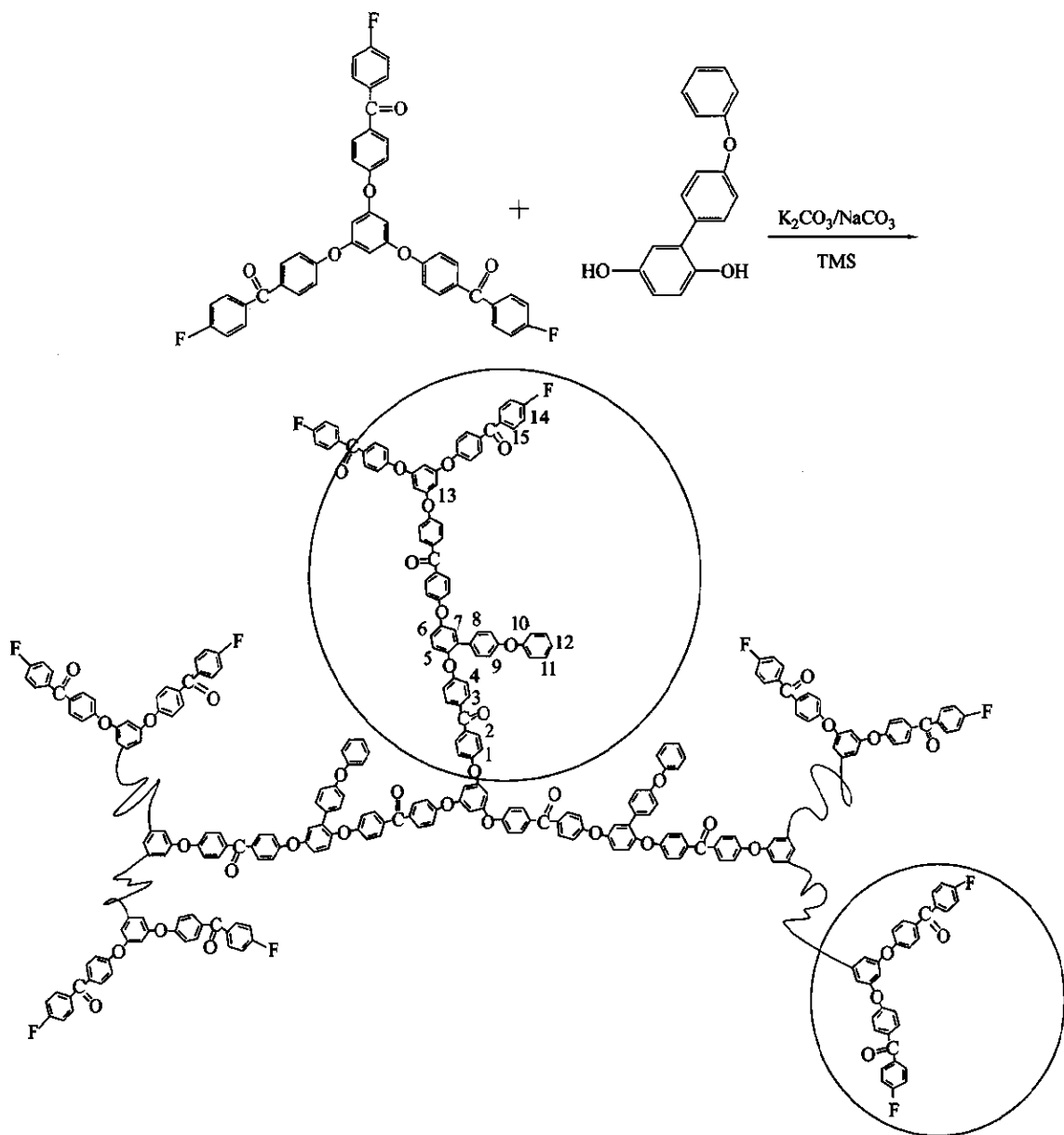
在装有机机械搅拌、氮气通口、温度计、分水器及冷凝管的100 mL三颈瓶中,按一定比例加入 B_3 型单体1,3,5-三[4-(4-氟苯酰基)苯氧基]苯、 A_2 型单体POP、无水碳酸钾、无水碳酸钠以及环丁砜和甲苯.在通氮气的条件下,搅拌加热至回流状态,在此温度下保持2 h,再缓慢升温到220℃反应6 h.将粘稠状的混合液倒入200 mL甲醇和水的混合溶液中,沉淀出聚合物.分别用热的水和甲醇混合溶液洗涤多次,100℃干燥5 h,得到土黄色聚合物粉末.反应方程式见示意图1.

3 苯乙炔封端超支化聚醚醚酮(HPOP-PEEK-PEP)的制备

在2节的装置中,加入3.0g HPOP-PEEK-F、2.1gPEP、一定量的 K_2CO_3 、苯和NMP,回流温度下保持6 h,将反应混合液倒入水和甲醇的混合液中.产物用去离子水反复洗涤后,再用热的甲醇回流多次,真空干燥,得淡黄色聚合物粉末,产率为94%.

4 聚合物的结构表征

首先,通过亲核取代反应合成氟端基聚合物HPOP-PEEK-F,产率为85%, $(25 \pm 0.1)^\circ C$ 时



Scheme 1 Synthesis of HPOP-PEEK-F

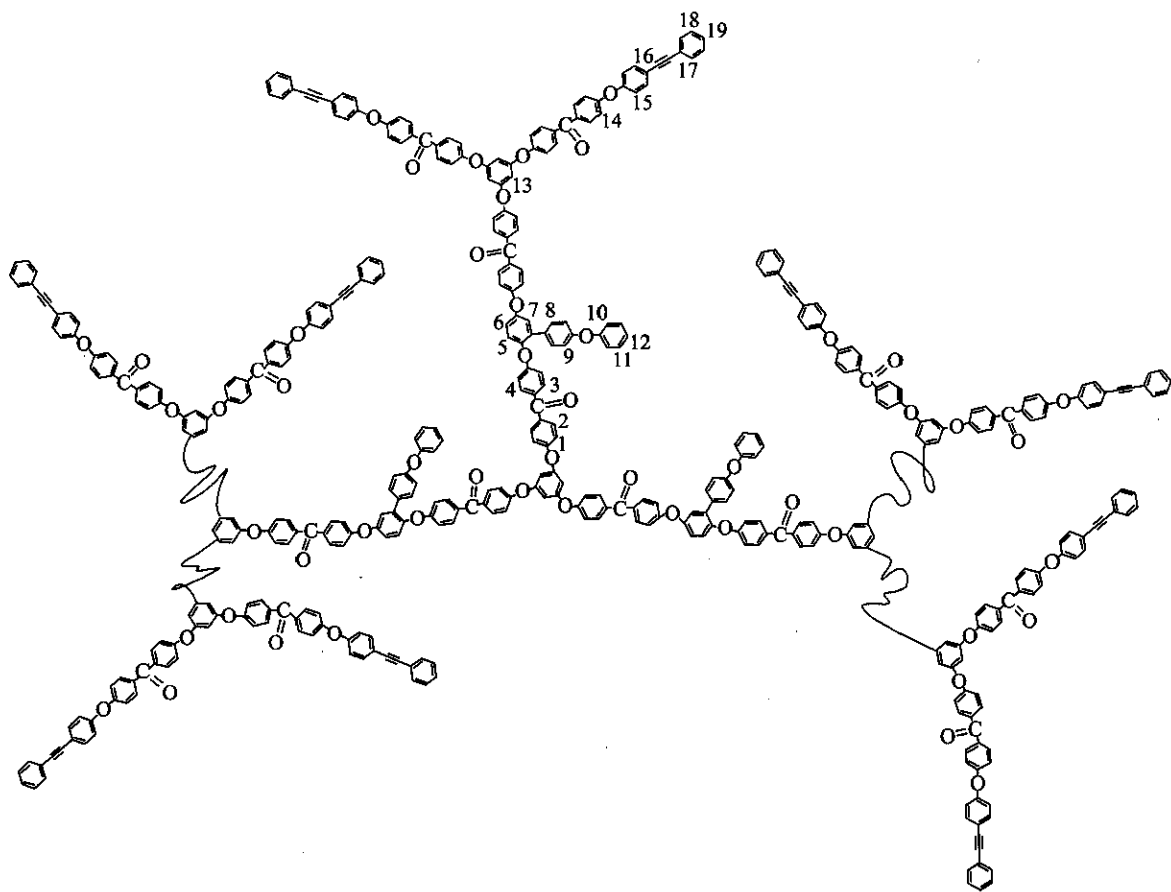
0.01 g/mL 的 DMF 溶液粘度 $\eta_{iv} = 0.29$ dL/g. 通过 GPC 测定, 聚合物 HPOP-PEEK-F 的数均分子量 (M_n) 为 8.7×10^3 , 重均分子量 (M_w) 为 1.24×10^4 , 分散度为 1.4. DSC 测试 HPOP-PEEK-F 的玻璃化转变温度 (T_g) 为 105.2°C (图 3).

然后, 采用封端法将小分子封端剂 4-苯乙炔苯酚与 HPOP-PEEK-F 进行缩合反应, 制备苯乙炔封端可自交联超支化聚醚醚酮 HPOP-PEEK-PEP (示意图 2). 为了使聚合物的封端完善, 聚合反应体系溶液浓度应尽量高, 并适当延长反应时间. $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 时, 聚合物 HPOP-PEEK-PEP 在 0.01 g/mL 的 DMF 溶液粘度 $\eta_{iv} = 0.31$ dL/g, GPC 方法

测得聚合物的分子量 $M_n = 1.01 \times 10^4$, $M_w = 1.77 \times 10^4$, 分散度为 1.7.

HPOP-PEEK-F 和 HPOP-HEEK-PEP 的 FTIR 部分特征峰数据 ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}), 1222 cm^{-1} 处为芳香醚 C—O—C 的特征吸收峰; 923 cm^{-1} , 838 cm^{-1} 和

754 cm^{-1} 处为 1,2,4 位三取代苯 (—) 的特征吸收峰; 3060 cm^{-1} 处为芳环上 C—H 的特征吸收峰; 1595 cm^{-1} 处为芳环内 C—C 的特征吸收峰; 1650 cm^{-1} 处为芳香酮 C=O 振动吸收峰. 聚合物 HPOP-PEEK-F 的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱在 $\delta = 6.5 \sim 8.0$ 区间有 9 组峰 (图 1), 其具体位移峰见表 1, δ 分

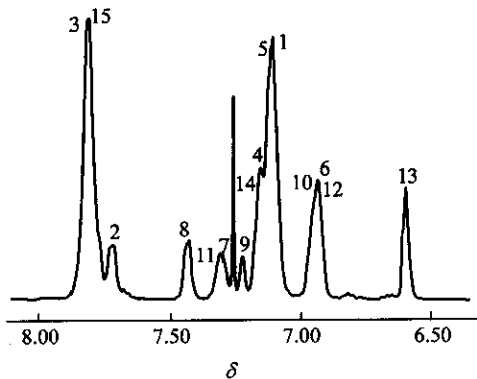


Scheme 2 Chemical structure of HPOP-PEEK-PEP

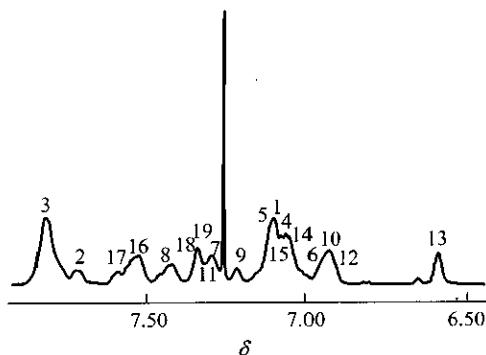
Table 1 $^1\text{H-NMR}$ of the HPOP-PEEK-F

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
δ	7.11	7.72	7.82	7.14	7.14	6.94	7.31	7.43	7.23	6.94	7.31	6.94	6.60	7.16	7.81

别在 7.11 (H1), 7.72 (H2), 7.82 (H3), 7.14 (H4, H5), 6.94 (H6, H12, H10), 7.31 (H7, H11), 7.43 (H8), 7.23 (H9), 6.60 (H13), 7.16 (H14) 及 7.81 (H15) 附近, 与理论位移值相符. 对 3 种单元(支化、线性、末端)进行积分, 采用支化度公式 $DB = 2D/(2D + L)$ 计算得支化度 $DB = 0.66$. 在炔基封端聚合物 HPOP-HEEK-PEP 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 上 δ 为 88.57 和 88.37 两处有明显的炔基位移峰, $^1\text{H-NMR}$ 谱图(图 2)和表 2 数据显示 $\delta = 7.16$ 处末端氟两侧氢的位移峰消失, 而在 $\delta = 7.07$ 处新增了醚键两侧氢的位移峰, 说明利用亲核取代反应, 通过封端法成功地将超支化聚芳醚酮的末端进行了修饰.

Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ of the HPOP-PEEK-FTable 2 $^1\text{H-NMR}$ of the HPOP-PEEK-PEP

	1,4,5,14,15	2	3	6,10,12	7,11,19,18	8	9	13	16,17
δ	7.05 ~ 7.11	7.72	7.82	6.93	7.29 ~ 7.34	7.43	7.22	6.59	7.53 ~ 7.58

Fig. 2 ^1H -NMR of the HPOP-PEEK-PEP

5 聚合物的热性能

5.1 端基对聚合物玻璃化转变温度(T_g)的影响

HPOP-PEEK-F 和 HPOP-PEEK-PEP 两种聚合物具有相同的支化度,相同的分子内部结构,但宏观表现 HPOP-PEEK-PEP 的玻璃化转变温度(135.5°C)要比 HPOP-PEEK-F 的(105.2°C)高.原因在于,以 4-苯乙炔苯封端的超支化聚合物末端官能团相对较大,有效地限制了末端单元的链段运动,故表现出较高的 T_g 值.可见,端基对超支化聚合物的 T_g 有显著的影响.这是由于超支化聚合物中端基的质量分数较大,聚合物 T_g 对端基的依赖性较强,而线型聚合物的端基所占比重很小,对 T_g 的影响几乎可以忽略不计.

图 3 给出了经不同热处理后 HPOP-PEEK-PEP 的 DSC 曲线,曲线 a 为聚合物 HPOP-PEEK-PEP 第一次升温扫描图,其 T_g 为 135.5°C ,交联起始温度约在 320°C 左右,最大放热峰的峰值 T_p 出现在 432°C 左右.曲线 b 为 330°C 等温处理 2h 的曲线,仍然可以看到有交联反应放热峰,说明在此温度下体系交联反应不完全.曲线 c 和 d 分别为 350°C 等温处理 3h 和 360°C 等温处理 2h 的 DSC 谱图,发现放热峰基本消失,只出现一个 T_g (235.5°C),表明交联比较完全.对比交联前后聚合物的玻璃化转变温度,发现,交联后聚合物的玻璃化转变温度高于交联前 100°C 左右.与文献[8]中 6F-PEEK-PEP 交联后的最高 T_g 相比高出了 45°C 左右.可见超支化聚合物的三维椭球状结构及分子表面密布着大量官能团的特性,使得其末端交联点的密度很高,其交联产物的 T_g 与线型聚合物相比要高得多.

5.2 端基对聚合物热稳定性(TGA)的影响 图 4 给出了聚合物的热失重曲线,具体数值见表 3.

可以看出 HPOP-PEEK-F 在空气中热失重 5% 的温度高于 HPOP-PEEK-PEP($350^\circ\text{C}/2\text{ h}$)和未处

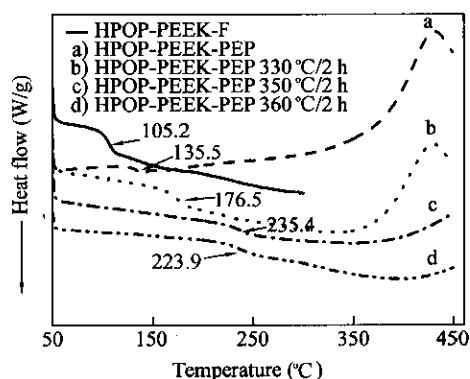


Fig. 3 DSC traces of HPOP-PEEK-PEP and HPOP-PEEK-F

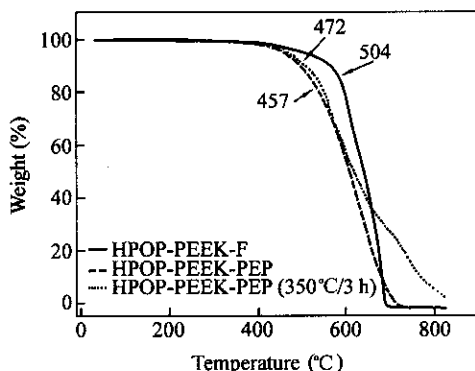
Fig. 4 TGA curves of HPOP-PEEK-F, HPOP-PEEK-PEP and HPOP-PEEK-PEP (350°C/3 h) in air 10 K/min heating rate ($DT = 5\%$)

Table 3 TGA results of the polymers

	DT_5 (5% weight loss)	DT_{10} (10% weight loss)
HPOP-PEEK-F	504°C	560°C
HPOP-PEEK-PEP	457°C	494°C
Cured HPOP-PEEK-PEP	472°C	505°C

理 HPOP-PEEK-PEP 的失重温度.这是由于 HPOP-PEEK-F 的末端官能团为电负性最高的氟, C-F 键的键能非常高(485 kJ/mol),其断裂化学键所需要的能量高.而以苯乙炔基封端的超支化聚醚醚酮中含有的炔基与苯环形成离域共轭 π 键,使得乙炔基和苯之间的 C-C 键能增强,高于普通 C-C 单键的键能(345.6 kJ/mol),但仍然不如 C-F 键的键能高,因此 HPOP-PEEK-PEP 的热稳定性低于 POP-PEEK-F.但经交联后的 HPOP-PEEK-PEP 热稳定性与交联前相比有所提高.

通过对交联前后聚合物的 T_g 和热稳定性研究,可以看出,交联后的聚合物具有较高的 T_g 和热稳定性能,完全能够满足微电子领域对材料热稳定性的要求.

Table 4 Solubility of HPOP-PEEK-F and HPOP-PEEK-PEP

Polymer	Cure (Before/After)	Acetone	THF	CHCl ₃	DMF	DMAc	NMP
HPOP-PEEK-F	-	I	S	S	S	S	S
HPOP-PEEK-PEP	Before	I	S	S	S	S	S
HPOP-PEEK-PEP (360°C/2 h)	After	I	I	I	I	I	I

I: insoluble; S: soluble

6 聚合物的溶解性能

表 4 定性的比较了聚合物 HPOP-PEEK-F 及 HPOP-PEEK-PEP 交联前后的溶解性. 可以发现, 交联前 HPOP-PEEK-F 与 HPOP-PEEK-PEP 溶解性几乎相同, 在室温即可溶于 DMF、DMAc、NMP、

CHCl₃ 和 THF 等溶剂中. 交联后聚合物不溶于上述溶剂. 这既满足了材料在加工成型过程中易于加工的需要, 同时又保证了最终使用时的抗溶剂性, 使其具有更加广阔的应用前景.

REFERENCES

- 1 Voit B. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2000, 38: 2505 ~ 2525
- 2 Kim Y H. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1998, 36: 1685 ~ 1698
- 3 Gao C, Yan D. Prog Polym Sci, 2004, 29: 183 ~ 275
- 4 Wang Sujuan(王素娟), Ba Xinwu(巴信武), Zhao Baohui(赵宝辉), Zhang Shuwen(张书文), Hou Wenlong(侯文龙). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (5): 634 ~ 639
- 5 Pitois C, Wiesmann D, Lindgren M, Hult A. Adv Mater, 2001, 13: 1483 ~ 1487
- 6 Cheng Ge(程格), Zhao Ling(赵凌), Wang Yuechuan(王跃川). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (2): 285 ~ 288
- 7 Shaikh A A G, Hbil A R, Shaikh P A, Hay A S. Macromolecules, 2002, 35: 8728 ~ 8737
- 8 Liu B J(刘佰军), Hu W(乎微), Ma X Y(马晓野), Rao X H(饶先华), Li T(李婷), Jiang Z H(姜振华), Wu Z W(吴忠文). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 2003, 24 (7): 1329 ~ 1331
- 9 Gao C, Qian H, Wang S J, Yan D Y, Chen W, Yu G T. Polymer, 2003, 44: 1547 ~ 1552
- 10 Mu J X, Jiang Z H, Wang Y S, Na H, Wu Z W. Polymer Preprints, 2002, 43(2): 1103 ~ 1103
- 11 Wang Yang(王洋), Mu Jianxin(牟建新), Zhu Cunsheng(祝存生), Jiang Zhenhua(姜振华). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 2005, 26 (3): 585 ~ 588
- 12 Lee H J, Lee E M, Lee M H, Oh M C, Ahn J H, Han S G, Kim H G. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1998, 36: 2881 ~ 2887

SYNTHESIS AND THERMAL PROPERTIES OF SELF CROSS-LINKING HYPERBRANCHED POLY(ETHER ETHER KETONE)

MU Jianxin¹, MA Xiaoye¹, ZHANG Chunling², WU Weichun¹, CHEN Jie¹, JIANG Zhenhua¹

(¹ College of Chemistry, ² College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012)

Abstract Fluoro-terminated hyperbranched poly(aryl ether ketone) (HPOP-PEEK-F) with 4-phenoxyphenyl side groups was prepared from A₂ (2-(4-phenoxyphenyl)-1, 4-diphenol) and B₃ (1, 3, 5-tris[4-(4-fluorobenzoyl)phenoxy]benzene) with a function group ratio of 0.48:1(A₂:B₃). The chemical structure of HPOP-PEEK-F was confirmed by FTIR and ¹H-NMR. The degree of branching(DB) of HPOP-PEEK-F was 0.66 determined by ¹H-NMR measurements. The phenyl ethynyl-terminated hyperbranched poly(ether ether ketone) (HPOP-PEEK-PEP) was prepared by the end-capping approach. The HPOP-PEEK-PEP showed high glass transition temperature than HPOP-PEEK-F, but exhibited lower thermal stability. After cross-linking, the glass transition temperature, thermal stability and anti-chemical corrodibility of HPOP-PEEK-PEP were all improved.

Key words Hyperbranched poly(ether ether ketone)s, Cross-linking, Phenyl ethynyl, End-capping approach