

含二氮杂萘酮结构聚芳醚腈酮酮的合成及表征^{*}

王明晶 刘 程 刘志勇 董黎明 蹇锡高^{**}

(大连理工大学高分子材料系 辽宁省高性能树脂工程技术研究中心 大连 116012)

摘 要 以5种含杂萘联苯结构的单体与2,6-二氯苯腈、1,4-二(4-氟代苯甲酰基)苯为原料进行亲核缩聚反应,制备了一系列含有杂萘联苯结构的新型聚芳醚腈酮酮树脂.其特性粘度在 $0.51 \sim 1.15 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间.采用FT-IR,示差扫描量热仪(DSC),热重分析仪(TGA)对聚合物的结构和性能进行了表征,结果表明,聚芳醚腈酮酮的玻璃化转变温度(T_g)在 $252 \sim 294^\circ\text{C}$ 之间,10%热失重温度(T_d)在 457°C 以上,具有优异的耐热性能.聚芳醚腈酮酮均可溶解于 N -甲基吡咯烷酮(NMP)、 N,N -二甲基乙酰胺(DMAc)、和氯仿等极性非质子型有机溶剂中,聚合物均可溶解于NMP后浇铸得到透明的、韧性好的薄膜.

关键词 杂萘联苯,聚芳醚腈酮酮,溶解性,耐热性

聚芳醚酮酮(PEKK)是一类具有优异的热性能、电性能、力学性能、抗辐射性能和耐溶剂抗化学腐蚀性能等的特种工程塑料,被广泛应用于电子电气、航空航天和汽车工业等领域^[1,2].然而大多数聚芳醚酮酮品种,由于分子链的刚性、结晶性等原因,造成分子链的紧密堆砌,导致其溶解性较差,熔融温度高,只能采用加热成型的方法,加工方式单一,限制了它们的应用.近年来,围绕着改善加工性能,提高耐热等级等问题,对PEKK的改性研究已有不少报道^[3~5].研究表明,将扭曲非共平面的杂萘联苯结构引入到聚合物主链中可以改善聚合物的溶解性,同时赋予聚合物优异的耐热性^[6~8].本课题组已经成功地开发了既耐高温($T_g = 263^\circ\text{C}$)又可溶解的含杂萘联苯结构聚芳醚酮酮高性能树脂^[9,10].聚芳醚腈是一类新型的工程塑料^[11],具有特殊的分子结构,由于强极性氰基侧基(—CN)的引入,增强了分子链间的偶极-偶极作用,因此聚芳醚腈相对于商用热塑性树脂(如聚芳酯、聚苯醚等)具有更高的耐热性和力学性能^[12].强极性的氰基的引入可以增强树脂基体的附着力^[13],同时氰基作为一个潜在的交联点,可以交联形成具有更高耐热性能的网络结构^[14].

本文是在原有工作的基础上,将杂萘联苯结构和氰侧基引入到聚芳醚酮酮主链中制备可溶性聚芳醚腈酮酮新品种,以5种含杂萘联苯结构的单体与2,6-二氯苯腈、1,4-二(4-氟代苯甲酰基)

苯为原料,合成了一系列新型既耐高温又可溶解的含杂萘联苯结构及氰基侧基的聚芳醚腈酮酮树脂,并对所得聚合物的热性能、溶解性能进行了研究,该类树脂可望同时具有聚芳醚腈和聚芳醚酮酮的优点.

1 实验方法

1.1 实验原料

4-(4-羟基-苯基)-2H-二氮杂萘-1-酮(DHPZ)、4-(3-甲基-4-羟基-苯基)-2H-二氮杂萘-1-酮(DHPZ-*o*M)、4-(3,5-二甲基-4-羟基-苯基)-2H-二氮杂萘-1-酮(DHPZ-*o*DM)、4-(3-苯基-4-羟基-苯基)-2H-二氮杂萘-1-酮(DHPZ-*o*P)和4-(3-氯-4-羟基-苯基)-2H-二氮杂萘-1-酮(DHPZ-*o*Cl)参照文献^[15]方法合成;2,6-二氯苯腈(DCBN)用乙醇重结晶;1,4-二(4-氟代苯甲酰基)苯(BFBB)用 N,N -二甲基乙酰胺(DMAc)重结晶;环丁砜(TMS)经NaOH回流后减压蒸馏,其它试剂均为分析纯,直接使用.

1.2 聚芳醚腈酮酮的合成

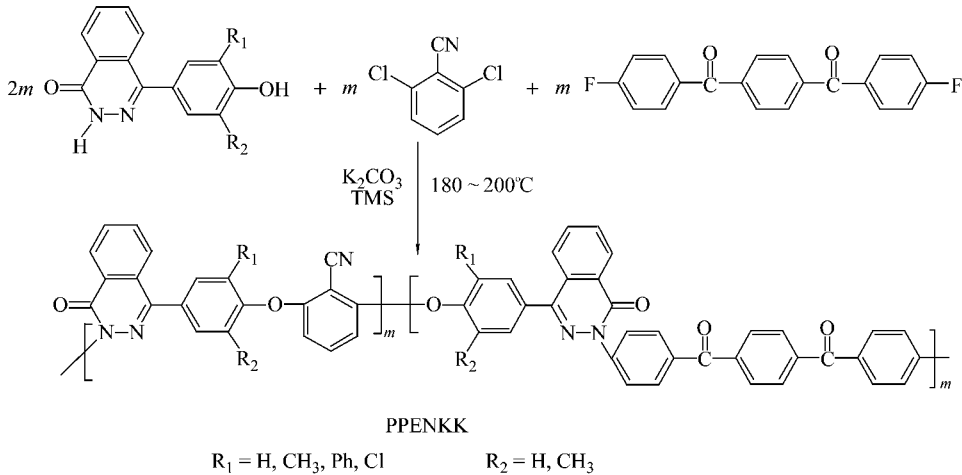
以聚芳醚腈酮酮Pa的合成为例.在装有机机械搅拌器、温度计、回流分水器及氮气导出入口的100 mL三口烧瓶中,加入2.8589 g (12 mmol) DHPZ、1.0321 g (6 mmol) DCBN、1.9338 g (6 mmol) BFBB、2.32 g (16.8 mmol) 无水碳酸钾、环丁砜 8 mL,甲苯为带水剂.在氮气保护下, $150 \sim 160^\circ\text{C}$ 共

^{*} 2006-11-08 收稿,2006-12-04 修稿.国家“863”资助项目(项目号 2003AA33G030),辽宁省科技攻关项目(项目号 2003223003)资助;^{**} 通讯联系人, E-mail: jian4616@dl.cn

沸脱水完全, 蒸出甲苯, 温度升高到 180 ~ 200℃, 反应 5 ~ 10 h, 体系粘度明显增大. 反应结束后, 趁热将聚合物溶液倒入热水中, 得到白色纤维状聚合物, 过滤、烘干. 聚合物用氯仿溶解, 乙醇沉降, 反复 2 ~ 3 次, 得到白色絮状聚合物.

1.3 性能测试

特性粘度, 准确称取 0.125 g 样品, 配成 25 mL 氯仿溶液, 于 25℃ 下用乌式粘度计, 四点法测定; FT-IR 测试, NICOLET-20DXB 型红外光谱仪, 采用 CHCl₃ 涂膜法测试; DSC 测试, NETZSCH DSC 204 示差扫描量热仪, N₂ 氛围, 升温速度 20 K/min; TGA 测试, NETZSCH TG 209 型热失重分析仪, N₂ 氛围, 升温速度 20 K/min; WXR D 测试, 室温, Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射仪, Cu-Kα, 管压 40 V, 管流 100 mA.



Scheme 1 The synthesis route of PPENKK copolymers

2.2 聚芳醚腈酮酮的波谱性质

从聚芳醚腈酮酮 Pa 的 FT-IR 谱图(图 1)可见, 在 2231 cm⁻¹ 左右出现了氰基的伸缩振动, 1669 cm⁻¹ 为杂萘联苯结构中的羰基的特征吸收峰, 1598、1508、1482 和 1461 cm⁻¹ 为芳环特征谱带, 1245

2 结果与讨论

2.1 聚芳醚腈酮酮的合成

采用高温溶液聚合体系, 以 5 种含杂萘联苯结构的单体分别与 DCBN、BFBB 合成了 5 种带有不同取代侧基的聚芳醚腈酮酮类聚合物, 聚合反应式如示意式 1 所示, 实验结果列于表 1 中. 由表可见含杂萘联苯结构单体虽为不对称结构, 但均具有较高的反应活性, 所得聚合物的特性粘度为 0.51 ~ 1.15 dL/g, 表明得到了高分子量的聚芳醚腈酮酮树脂. 其中, 苯基取代 PPENKK 的特性粘度最高, 而氯取代 PPENKK 的特性粘度相对较低, 这可能是因为苯基的引入, 增加了羟基和亚胺基的电子云密度, 从而增加了单体的反应活性, 而氯原子在一定程度上惰化了苯环, 降低反应活性.

cm⁻¹ 为醚键的特征吸收. 红外测试结果表明, 合成的高分子量的聚芳醚腈酮酮 Pa 含有杂萘联苯结构和芳香氰基结构, 其余聚芳醚腈酮酮的 FT-IR 表征数据列于表 1 中, 从测试结果可见, 所合成的聚芳醚腈酮酮的结构与设计的结果一致.

Table 1 Synthesis and characterization of PPENKK

Polymer	Polymer composition		η_{inh} (dL·g ⁻¹)	FT-IR (cm ⁻¹)
	R ₁	R ₂		
Pa	H	H	0.80	2231 (C≡N, cyano), 1669 (C=O), 1598 (C=N), 1245 (C—O—C)
Pb	CH ₃	H	0.81	2923 (—CH ₃), 2231 (C≡N, cyano), 1668 (C=O), 1247 (C—O—C)
Pc	CH ₃	CH ₃	1.01	2923 (—CH ₃), 2230 (C≡N, cyano), 1670 (C=O), 1246 (C—O—C)
Pd	Ph	H	1.15	2231 (C≡N, cyano), 1670 (C=O), 1598 (C=N), 1261 (C—O—C)
Pe	Cl	H	0.51	2233 (C≡N, cyano), 1672 (C=O), 1600 (C=N), 1262 (C—O—C)

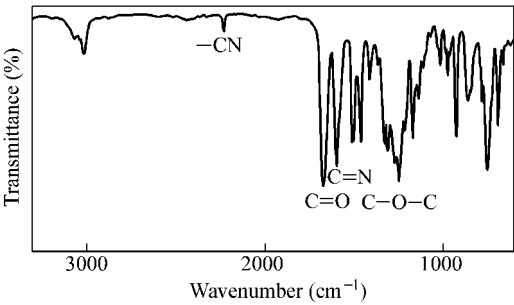


Fig. 1 FT-IR spectrum of Pa

2.3 聚芳醚腈酮酮的热性能

对聚芳醚腈酮酮的热性能进行了表征,测试得到的数据列于表 2. DSC 曲线如图 2 所示,所有聚合物均具有较高的玻璃化转变温度 T_g (252 ~ 294℃). 聚芳醚腈酮酮 Pa 的 T_g 为 266℃,比商品聚芳醚腈 PEN ID300 的 148℃和商品聚芳醚酮酮 PEKK 的 165℃均高出 100℃以上,这归因于在聚合物的主链中引入杂萘联苯的全芳杂环结构. 而相对于含有杂萘联苯结构的聚芳醚酮酮而言,其 T_g 为 246℃,聚芳醚腈酮酮的玻璃化转变温度比其高出 20℃,这说明在聚芳醚酮酮主链中引入了强极性的氰基侧基能够进一步提高聚合物的耐热性能.

Table 2 Thermal properties of PPENKK

Polymer	Polymer composition		T_g (℃)	T_d (5%) (℃)	T_d (10%) (℃)
	R ₁	R ₂			
Pa	H	H	266	503	521
Pb	CH ₃	H	253	449	491
Pc	CH ₃	CH ₃	294	437	457
Pd	Ph	H	252	515	541
Pe	Cl	H	265	519	539

T_d (5%) : 5% weight loss temperature in nitrogen ; T_d (10%) : 10% weight loss temperature in nitrogen

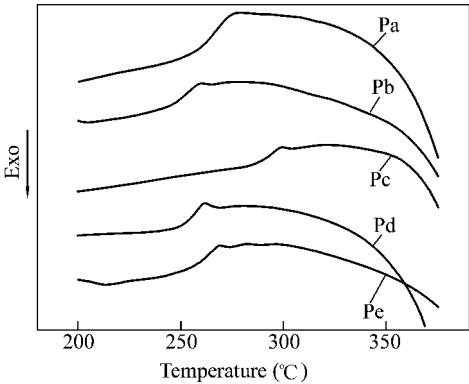


Fig. 2 DSC curves of PPENKK

在所合成的聚芳醚腈酮酮树脂中,Pd 的 T_g

最低,Pc 的 T_g 最高,分析原因可能是由于较大体积的苯侧基的引入增大了分子之间的间距,破坏了分子之间的偶极作用,导致玻璃化转变温度的降低. 而甲基的引入也一定程度上破坏了偶极作用. 氯原子的体积较小对玻璃化转变温度影响较小. 而当结构单元中存在两个对称取代结构的甲基时,由于其对称结构,阻碍了聚合物主链的运动,因此表现出最高的玻璃化转变温度. 所有聚芳醚腈酮酮的热失重曲线如图 3,在氮气气氛中 5% 和 10% 的热失重温度 T_d 分别在 437℃ 和 457℃ 以上. 由于甲基是易降解基团,含有甲基的 Pb 和 Pc 的热失重温度较低,10% 热失重温度在 500℃ 以下. 无取代、邻苯基取代、以及邻氯取代的聚合物 Pa、Pd 和 Pe 均不含有容易降解的脂肪族侧基,因此热稳定性相对较高,10% 热失重温度分别为 521℃、541℃ 和 539℃.

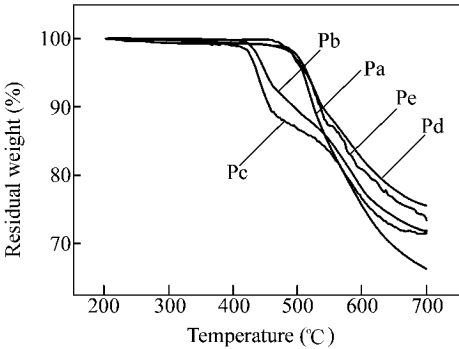


Fig. 3 TGA curves of PPENKK

2.4 聚芳醚腈酮酮的溶解性能

WAXD 测试表明,聚合物的 X 射线衍射图为宽的弥散峰,如图 4 为 Pa 的 X 射线衍射图,并且图 2 中聚合物的 DSC 曲线上也没有出现熔融结晶峰,聚合物具有无定型结构,这是因为在聚合物的主链中引入扭曲的、非共平面的杂萘联苯结构,

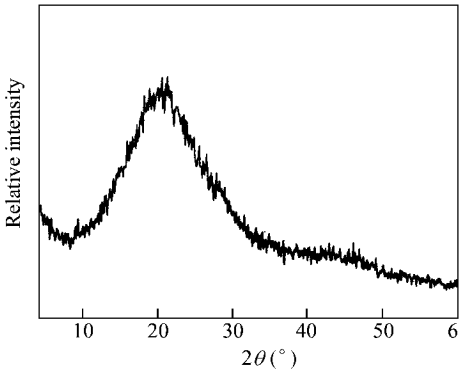


Fig. 4 X-ray diffraction pattern of Pa

破坏了聚合物大分子链结构对称性,降低了分子链间作用力和结晶度. 聚合物在多种有机溶剂中的溶解性能实验结果列于表 3,将杂萘联苯结构引入到聚芳醚腈酮主链中,使聚合物的溶解性能得到明显改善. 聚合物 Pa ~ Pe 可溶解于 NMP、DMAc 和氯仿等极性非质子溶剂中,部分溶解于二甲基亚砷(DMSO)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中,完全不溶解于四氢呋喃和甲苯中. 聚合物良好的溶解性能起因于聚合物大分子链中含有扭曲非共平面的杂萘联苯结构以及柔性的醚键,破坏了

大分子链的紧密堆砌,使自由体积增加,溶解性能得到改善.

综上所述,用 5 种含有杂萘联苯结构的新型单体与 2,6-二氯苯腈和 1,4-二(4-氟代苯甲酰基)苯进行缩聚反应,制备了一系列含有杂萘联苯结构的高分子量的聚芳醚腈酮,研究表明,主链中引入了杂萘联苯结构和氰基侧基,一方面,明显改善了聚合物在有机溶剂中的溶解性能;另一方面,赋予其优异的耐热性,所合成的聚芳醚腈酮的 T_g 在 252 ~ 294℃ 之间,在 N_2 气氛下,10% 的热失重温度高于 457℃,表明合成的聚合物具有高的耐热性和热稳定性. 以上结果表明主链中含有杂萘联苯结构的聚芳醚腈酮是一类具有广泛应用前景的新型材料,有望应用于耐高温绝缘漆、涂料和分离膜等领域.

Table 3 Solubility of PPENKK

Polymer	NMP	DMAc	CHCl ₃	DMSO	DMF	THF	Toluene
Pa	+	+	+	±	±	—	—
Pb	+	+	+	±	±	—	—
Pc	+	+	+	±	±	—	—
Pd	+	+	+	±	±	—	—
Pe	+	+	+	±	±	—	—

+ Fully soluble ; ± Partially soluble ; — Insoluble

REFERENCES

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

2 Sun Yongzhou(孙永周).Plastic Industry(塑料工业),1990,(2) 25 ~ 29

3 Wang F,Roovers J,Toporovski P M.Macromolecules,1993,26 5295 ~ 5302

4 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

5 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

6 Yu Yan(于艳),Liu Pengtao(刘鹏涛),Jian Xigao(蹇锡高),Zhang Yuanhong(张元红),Hong Dingyi(洪定一),Li Yang(李杨).Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(2) 340 ~ 344

7 Chen Y L,Meng Y Z,Li X H,Hay A S.Macromolecules,2005,38 10007 ~ 10013

8 Xu J,Meng Y Z,Wang S J,Hay A S.J Polym Sci Part A Polym Chem,2006,44 3328 ~ 3335

9 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

10 Liu Y J,Jian X G,Liu S J.J Appl Polym Sci,2001,82 823 ~ 826

11 Rao V L,Saxena A,Ninan K N.J Macromol Sci Part C Polym Review,2002,C42 513 ~ 540

12 Matsuo S,Murakami T,Nagatoshi K.European Patent,C08g,243,000.1987-10-28

13 Sivaramakrishnan K P,Marvel C S.J Polym Sci Part A Polym Chem,1974,12 651 ~ 662

14 Keller T M.Polymer,1993,34 663 ~ 666

15 Hay A S,Meng Y Z,Zheng H B,Jian X G.Chn Patent,93109179.9.1993-07-26

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PHTHALAZINONE-CONTAINING POLY(ARYL ETHER NITRILE KETONE KETONE)S

WANG Mingjing, LIU Cheng, LIU Zhiyong, DONG Liming, JIAN Xigao

(Department of Polymer Science and Materials, Dalian University of Technology,

Liaoning High Performance Resin Engineering Research Center, Dalian 116012)

Abstract Soluble, thermally stable phthalazinone-containing poly(ether nitrile ketone ketone)s (PPENKK) have been synthesized by the nucleophilic displacement reaction of five kinds of phthalazinone-containing monomers with 2,6-dichlorobenzonitrile (DCBN) and bis-1,4-(4-fluorobenzoyl) benzene (BFBB). The polymerization reactions were conducted in sulfolane in the presence of K_2CO_3 to give high molecular weight polymers with intrinsic viscosities of $0.51 \sim 1.15 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$. The structure of polymers obtained was characterized by FT-IR. The polymers showed amorphous nature as determined by wide angle X-ray diffraction (WAXD) and were readily soluble in a variety of polar solvents at room temperature, such as *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP), *N,N*-dimethylacetamide (DMAc), *N,N*-dimethylformamide (DMF), chloroform, and so on, and could be easily cast into flexible and transparent films, which could be ascribed to the kink non-coplanar structure and ether linkages in the main chain. Moreover, the polymers exhibited outstanding thermal properties. The glass transition temperatures were from 252°C to 294°C , and the temperatures for 10% weight loss in nitrogen were above 457°C .

Key words Phthalazinone, Poly(aryl ether nitrile ketone ketone)s, Solubility, Thermal resistance