

·研究简报·

含磷聚醚醚酮酮砜的合成与表征^{*}

孙 皓 陈晓婷 唐旭东^{**} 王春颖

(天津科技大学材料科学与化学工程学院 天津 300222)

关键词 聚芳醚酮, 含磷单体, 双(4-(对氟苯甲酰基)苯基)苯基氧化膦, 亲核取代

聚芳醚酮(PAEK)具有优良的热性能、机械性能、电绝缘性能及耐化学药品性,在航空航天、电子电器、核能工业以及民用高技术领域有着广泛的应用^[1].聚芳醚酮熔融温度高且难溶于一般有机溶剂,不易加工.为改善聚芳醚酮的溶解性和加工性,可采取在主链中引入大的侧基、柔性基团、扭曲的非平面结构和采用共聚等方法^[2~5].聚芳醚酮通常采用二元酚和芳香族二氯化物合成,本文以双(4-(对氟苯甲酰基)苯基)苯基氧化膦(简称 FPPPO)为单体,与双酚 S(BPS)通过亲核缩聚反应合成了一种结构含磷聚醚醚酮酮砜(简称 P-PEEKKS).由于苯基膦氧键是不共平面的扭曲结构,砜基为四面体构型,使聚合物的结晶性能降低,因此合成的聚醚醚酮酮砜具有良好的溶解性,并且磷元素的引入还可以提高聚芳醚酮的阻燃性能^[6].

1 主要仪器与试剂

聚合物测试前用丙酮抽提 24 h. VECTOR 22 FT-IR 红外光谱仪(德国);Bruker AMX-400 型核磁共振仪(德国,CDCl₃ 作溶剂,氢谱 TMS 为内标,磷谱 H₃PO₄ 为外标);Setaram DSC141(法国),N₂ 气氛,升温速度 20 K/min;TGA-Q50(美国),N₂ 气氛,升温速度 20 K/min;RGT-5 电子万能试验机,拉伸速率 10 mm/min,测试温度 23℃;ZC43 型超高阻计,测试电压 1000 V,测试温度 23℃;HC900-2 型氧指数测定仪.双酚 S、碳酸钾、甲苯、二氯甲烷、无水乙醇均为分析纯,环丁砜为化学纯,双(4-氯甲酰基)苯基氧化膦(CPPPO)实验室自制^[7].

2 单体的合成

在装有磁力搅拌器、温度计和回流冷凝管的 250 mL 四口瓶中加入 24.5 g (0.06 mol) CPPPO,

24.0 g (0.18 mol) AlCl₃ 和 60 mL 二氯甲烷,40℃ 时恒压漏斗滴加 15 mL (0.16 mol) 氟苯,在此温度下反应 5 h,将反应物倒入 200 mL 水中,抽滤,产物用 200 mL 10% 的 NaOH 溶液和蒸馏水洗涤,得 27.2 g 淡黄色粉末状固体,产率 86%.产物 FPPPO 用体积比为 3:10 的无水乙醇和 DMF 混合溶剂重结晶.

FPPPO 的熔点为 202.5℃.FT-IR (KBr 压片): 1660 cm⁻¹ (C=O), 1437 cm⁻¹ (P—Ar), 1196 cm⁻¹ (P=O), 1155 cm⁻¹ 和 1229 cm⁻¹ (Ar—F).图 1 是 FPPPO 的 ¹H-NMR 谱图,其分子结构与化学位移的对应关系如图中所示.

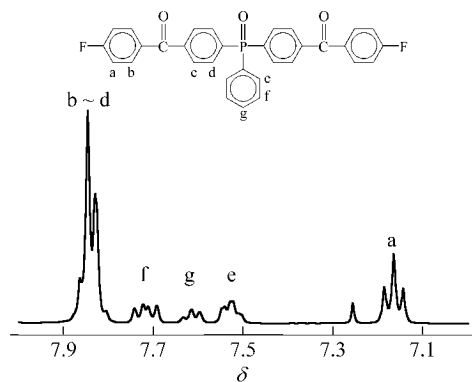


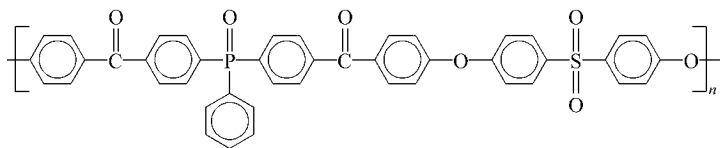
Fig. 1 ¹H-NMR spectrum of FPPPO

3 聚合物的合成

在装有磁力搅拌、温度计、分水器、冷凝管和 N₂ 气导管的 250 mL 四口烧瓶中加入 3.13 g (6 mmol) FPPPO, 1.50 g (6 mmol) BPS, 1.98 g (14.4 mmol) K₂CO₃, 12 mL 环丁砜和 40 mL 甲苯,通入 N₂,在 120~125℃ 反应 3 h 后,蒸出甲苯并逐步升温,控温在 180℃ 反应 7 h,用无水乙醇沉淀,过滤,水洗至中性,105℃ 干燥 48 h,得淡黄色聚合

物,收率为 96%。以二氯甲烷为溶剂,在 25℃ 下用乌式粘度计,采用一点法测得特性粘数 η 为 0.55

dL/g。合成的含磷聚醚醚酮酮砜的结构式如示意图 1 所示。



Scheme 1 The chemical structure of P-PEEKKS

图 2 是 P-PEEKKS 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。

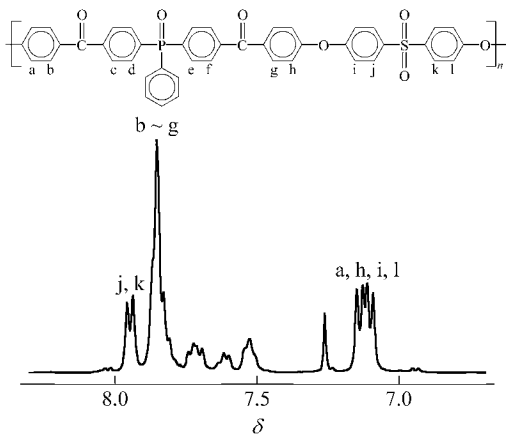


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of P-PEEKKS

4 聚合物的红外光谱分析

图 3 为 P-PEEKKS 的红外光谱图,从图中可以看出 3060 cm^{-1} 是苯环 C—H 键伸缩振动吸收峰, 1583 cm^{-1} 、 1488 cm^{-1} 是苯环上 C=C 双键特征吸收峰, 838 cm^{-1} 是苯环对位取代特征吸收峰, 1013 cm^{-1} 、 745 cm^{-1} 和 696 cm^{-1} 是单取代苯环的特征吸收峰, 1660 cm^{-1} 是 C=O 伸缩振动吸收峰, 1437 cm^{-1} 是 P—Ar 的吸收峰, 1244 cm^{-1} 是 Ar—O—Ar 的伸缩振动吸收峰, 1200 cm^{-1} 是 P=O 的吸收峰, 1152 cm^{-1} 是 O=S=O 的特征吸收峰。红外光谱分析说明产物预期结构聚合物。

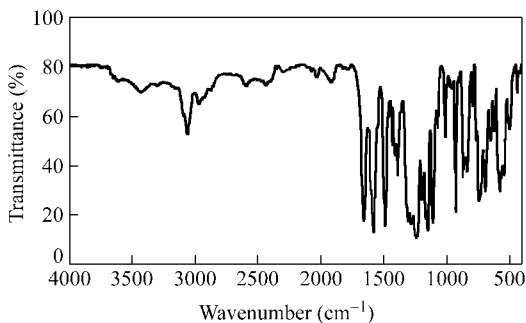


Fig. 3 IR-spectra of P-PEEKKS

5 聚合物的核磁共振分析

其分子结构与化学位移的对应关系如图 2 所

示,其中 $\delta = 7.53 \sim 7.74$ 为单取代苯环上 5 个质子的共振峰, $\delta = 7.25$ 处峰为溶剂峰。聚合物 $^1\text{H-NMR}$ 中包含了单体所对应的特征峰,对照图 1 和图 2 说明发生了聚合反应。图 4 为 P-PEEKKS 的 $^{31}\text{P-NMR}$ 谱图,在 $\delta = 28.461$ 处有一单峰,为苯磷酰基结构中磷的化学位移^[8]。

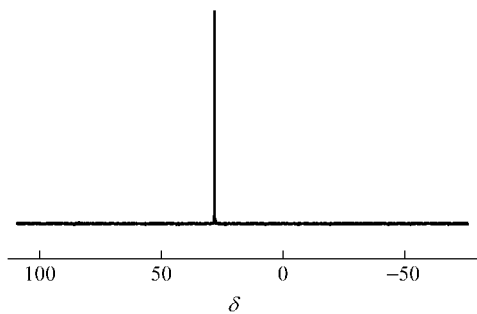


Fig. 4 $^{31}\text{P-NMR}$ spectrum of P-PEEKKS

6 聚合物的热性能及阻燃性分析

通过 DSC 法测得聚合物的 T_g 为 235°C (图略)。图 5 为聚合物的 TGA 和 DTG 曲线,聚合物失重 5% 的温度为 463°C ,表明聚合物具有较好的热稳定性。以二氯甲烷为溶剂,将聚合物制成的薄膜,按照 ISO4589-1984 的方法制成卷筒式试样,按 GB/T2406-93 规定的标准程序测得聚合物的极限氧指数 (LOI) 为 45,通常纯聚醚砜的极限氧指数为 38^[9],表明磷元素的引入可以提高聚合物的阻燃性。

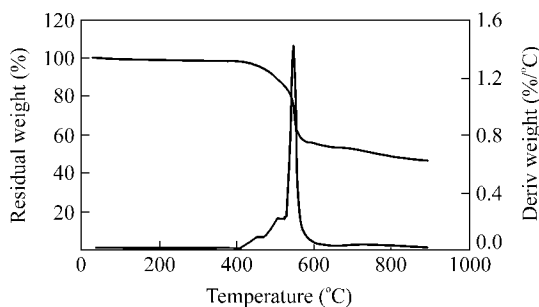


Fig. 5 TGA and DTG curves of P-PEEKKS

Table 1 The solubility of P-PEEKKS

Solvent	DMF	NMP	Sulfolane	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	Cl(CH ₂) ₂ Cl
Solubility	++	++	++	++	++	++
Solvent	Cl ₂ (CH) ₂ Cl ₂	DMAc	DMSO	THF	Benzene	Toluene
Solubility	++	+	+	+	—	—

Note: ++ Soluble at room temperature; + Soluble at heating; — Insoluble

7 聚合物的力学性能和电性能分析

以二氯甲烷为溶剂,将聚合物制成长 120mm,中间平行部分宽 10 mm,厚 0.6 mm 的哑铃型薄

膜,测得 P-PEEKKS 薄膜的拉伸强度为 71.5 MPa,断裂伸长率为 12.3%,弹性模量为 3.3 GPa ;P-PEEKKS 的体积电阻率为 $3.7 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$,表明 P-PEEKKS 具有良好的绝缘性能.

8 聚合物的溶解性试验

将 0.1 g 聚合物加入 10 mL 溶剂中,测定其溶解性,测试结果如表 1,可见 P-PEEKKS 在室温下可溶于多种极性溶剂,具有良好的溶解性.

REFERENCES

1 Miyatake K,Hay A S. J Polym Sci,Part A Polym Chem,2001,39 3770 ~ 3775
2 Susanta B, Gerhard M,Martin B. Macromolecules,1999,32 4279 ~ 4289
3 Zhang Shaoyin(张绍印),Jian Xigao(蹇锡高),Xiao Shude(肖树德),Wang Huiming(王慧明),Zhang Jie(张杰). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2002,(6) 842 ~ 844
4 Wang Jingyan(王锦艳),Jian Xigao(蹇锡高),Xiao Shude(肖树德),Zhang Shouhai(张守海). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2001,(2) : 277 ~ 279
5 Tang Xudong(唐旭东),Chen Xiaoting(陈晓婷),Zhang Mingzhu(张明珠). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学),2004,21(10) 1051 ~ 1053
6 Chen Xiaoting(陈晓婷),Tang Xudong(唐旭东),Wang Yuzhong(王玉忠). Chemical Journal of Chinese University(高等学校化学学报),2002,23 (3) 508 ~ 510
7 Liu Xiaoling(刘晓玲),Kang Yiqiang(康宜强),Zhong Minghua(衷明华),Liu Kongjing(刘孔经),Wang Xingcong(王幸聪),Sheng Shouri(盛寿日). Journal of Jiangxi Normal University(江西师范大学学报),2004,28(3) 189 ~ 192
8 Fitch J W,Reddy V S,Youngman P W. American Chemical Society,1996,37(2) 290 ~ 291
9 Jin Guozhen(金国珍). Engineering Plastics (工程塑料). Beijing (北京) :Chemical Industry Press (化学工业出版社),2001.417 ~ 418

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A PHOSPHORUS-CONTAINING POLY(ETHER ETHER KETONE KETONE SULFONE)

SUN Hao, CHEN Xiaoting, TANG Xudong, WANG Chunying

(School of Material Science & Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222)

Abstract A new kind of phosphorus-containing monomer bis(4-(*p*-fluorobenzoyl) phenyl) phenylphosphine oxide was synthesized first,then a poly(aryl ether ketone) containing phosphorus in the main ring was synthesized,derived from bis(4-(*p*-fluorobenzoyl) phenyl) phenylphosphine oxide and bisphenol-S by nucleophilic copolycondensation with the use of sulfolane as solvent. The structure was confirmed by FT-IR,³¹P-NMR and ¹H-NMR. Electrical property,mechanical property,heat-resistance property,combustion-resistance and solubility was also researched to know the influence of the containing of phosphorus. The results showed that the polymer have excellent heat-resistance,the glass transition temperature (*T_g*) was 235℃. The onset temperature taken at 5% weight loss of the polymer in nitrogen was 463℃. The polymer was soluble in CH₂Cl₂,CHCl₃,Cl₂(CH)₂Cl₂,Cl(CH₂)₂Cl and strongly polar organic solvents such as *N,N*-dimethylformamide (DMF), *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) at room temperature.

Key words Poly(aryl ether ketone), Phosphorus monomer, Bis(4-(*p*-formyl fluorobenz) phenyl) phenylphosphine oxide, Nucleophilic substitution reaction