

·研究简报·

主链含多羰基结构单元聚芳醚酮的合成与性能*

高华华 宋才生** 李静 刘方 占玉林

(江西师范大学化学化工学院 南昌 330027)

摘要 在无水三氯化铝(AlCl_3)和 N,N -二甲基乙酰胺(DMAc)存在下,以1,2-二氯乙烷(DCE)为溶剂,1,3-二(4-氯甲酰基苯甲酰基)苯(DMBC)分别与4,4'-二苯氧基二苯砜(DPODPS)、1,3-二(4-苯氧基苯甲酰基)苯(i -DPOPKK)、1,4-二(4-苯氧基苯甲酰基)苯(p -DPOPKK)进行低温溶液共缩聚反应,合成了3种主链含多羰基结构单元的聚芳醚酮聚合物.用FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、DSC、TGA、WAXD等技术对聚合物进行结构和性能表征.结果表明,增加聚合物主链中羰基的含量可提高其耐热等级;同时,由于聚合物中羰基比例的增大,其聚集态晶体结构也产生相应的变化,较易产生多晶型.

关键词 聚芳醚酮,共缩聚,多羰基,合成与性能

聚芳醚酮(PEK)是一类由亚苯基环与氧桥及羰基以不同比例、不同顺序连接起来的热塑性线型高聚物.其结构特性赋予其高强度、高模量、耐高温等优异性能,可作为高性能复合材料的树脂基和超级工程塑料,在宇航、信息、电器、电子等高新技术领域有着广泛的应用^[1-4].按主链中醚、酮键的比例及次序,聚芳醚酮的典型品种有PEK、PEEK、PEKK、PEEKK及PEKEKK等.提高PEK的玻璃化转变温度(T_g)、适度降低熔融温度(T_m)从而改善树脂的熔融加工性能是近年来PEK树脂改性的主要目的.由于酮基比醚键更具刚性,所以随着主链中酮基比例的增大,聚合物的 T_g 、 T_m 及结晶性提高,在分子主链中引入扭曲的间位苯基、非平面结构单元以及在主链芳环上引入侧基都可用来提高 T_g ,同时使 T_m 降低^[5-8].本文从分子设计出发,合成了新型单体1,3-二(4-氯甲酰基苯甲酰基)苯(DMBC),将其分别与4,4'-二苯氧基二苯砜(DPODPS)、1,3-二(4-苯氧基苯甲酰基)苯(i -DPOPKK)、1,4-二(4-苯氧基苯甲酰基)苯(p -DPOPKK)进行低温溶液共缩聚,合成了3种结构新颖的主链含间位苯基结构单元的多羰基聚芳醚酮(P_{a-c}),采用DSC、WAXD等技术研究了聚合物的结构与性能的关系,为开发综合性能优良的高耐热等级的热塑性树脂提供理论和实验依据.

1 主要原料

DPODPS,参照文献[9]的方法合成, m_p 为140~141 $^{\circ}\text{C}$; i -DPOPKK,参照文献[10,11]的方法合成, m_p 为119~120 $^{\circ}\text{C}$; p -DPOPKK,参照文献[10,11]的方法合成, m_p 为219~220 $^{\circ}\text{C}$;无水 AlCl_3 ,AR,上海美兴化工有限公司;DMAc、DCE,均为工业品,重蒸后加入0.4 nm分子筛干燥备用;其它试剂均为市售,未经处理直接使用.

2 主要仪器

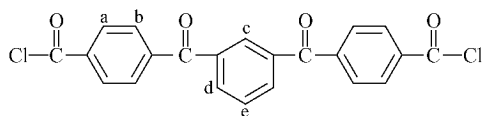
Perkin-Elmer SP one FT-IR 光谱仪,美国PE公司;KBr压片;Bruker Avance 400 MHz型核磁共振谱仪,瑞士, $\text{CF}_3\text{COOD}/\text{CDCl}_3$ (1:1)为溶剂,TMS为内标;Perkin Elmer 2400元素分析仪,美国,定量氧燃烧,以热导池作检测器;日本理学电机DMAX-III A型X射线衍射仪,日本, $\text{CuK}\alpha$ 40 kV/30 mA, $2\theta = 4 \sim 40^{\circ}$;Netzsch DSC 200pc型差示扫描量热仪,氮气气氛,气体流速为20 mL/min,升温速率为10 K/min,降温速率为10 K/min;岛津DT-40型热分析仪,日本,升温速率为20 K/min,氮气气氛;对数比浓黏度(η_{inh})树脂配成5 g/L的浓硫酸溶液,在 $(30 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ 恒温水槽中用乌氏黏度计测定,按 $\eta_{inh} = c^{-1} \ln(t_1/t_0)$ 计算.

3 单体的制备

参照文献[12]的方法合成DMBC, m_p 为121

*2008-09-08收稿,2008-10-13修稿;“十一五”军品配套项目(项目号JPPT-115-643)和科技型中小企业技术创新基金(基金号06C26213601342)资助项目;**通讯联系人,E-mail:caishengsong@yeah.net

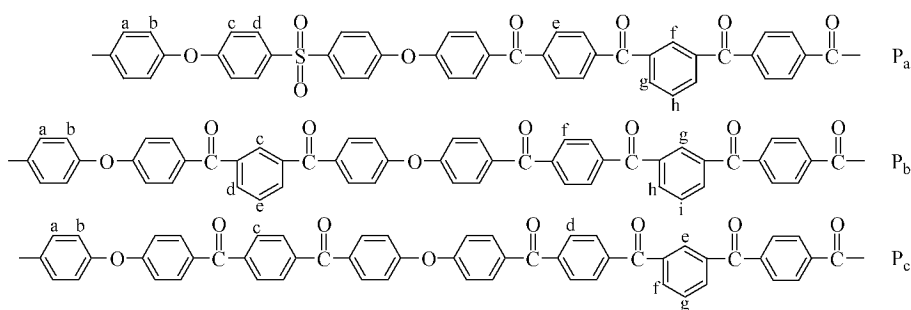
~122°C(DSC 值),经 FT-IR、¹H-NMR 和元素分析证实具有以下结构:



FT-IR(cm^{-1}): 1775(Cl—CO—Ar); 1655(Ar—CO—Ar); 1595(Ph); 855(Ar-1, A); 702, 762(Ar-1, 3). ¹H-NMR(CDCl_3, δ): 8.256 ~ 8.277(4H_a, d); 8.054 ~ 8.077(4H_b, d); 8.232(1H_c, s); 7.909 ~ 7.931(2H_d, d); 7.683 ~ 7.721(1H_e, d). 元素分析($\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Cl}_2$)实测值(计算值)%: C 64.28(64.25); H 2.89(2.94).

4 共聚物的合成

参考文献 [13], 在装有氮气导出入管和搅拌器的干燥三颈瓶中, 加入 12 g 无水 AlCl_3 和 30 mL DCE. 在 0 ~ 5°C 下滴加 1.2 mL DMAc, 搅拌 30 min, 待溶液澄清后, 改用冰盐浴冷却至 -15°C 左右, 依次加入 4.02 g (0.01 mol) DPODPS, 4.11 g (0.01 mol) DMBC. 反应 1 h 后, 撤去冰盐浴, 在室温下继续反应 8 h, 用少量 DPE 封端, 1 h 后用甲醇猝灭. 产物经捣碎, 分别用稀盐酸和甲酸浸泡洗涤, 用甲醇抽提, 去离子水洗至中性, 120°C 真空干燥 12 h 得白色粉末状树脂 P_a, 收率为 98% 以上. 用同样的方法合成 P_b 和 P_c. P_a、P_b、P_c 的结构单元如下所示:



5 共聚物的结构分析

3 种共聚物的 FT-IR 和 ¹H-NMR 测试数据及归属列于表 1. 由表 1 可知, 3 种共聚物具有预期的结构.

6 共聚物的对数比浓黏度(η_{inh})

3 种共聚物的对数比浓黏度的测试结果列于表 2. 从表 2 中可以看出, 聚合物的对数比浓黏度均在 0.70 以上, 属于高分子量的聚合物.

Table 1 FT-IR and ¹H-NMR spectra data of copolymers

Copolymer	FT-IR (KBr, cm^{-1})	¹ H-NMR [$\text{CF}_3\text{COOD}/\text{CDCl}_3$ (1:1), δ]
P _a	3066 (Ar—H); 1660 (Ar—CO—Ar); 1306, 1150 (—SO ₂ —); 1243 (Ar—O—Ar); 839 (Ar-1, A); 767, 710 (Ar-1, 3) 3064 (Ar—H); 1659 (Ar—CO—Ar);	7.804 ~ 7.843 (4H _a , d); 7.229 ~ 7.250 (8H _{b,c} , d, d); 8.027 ~ 8.050 (4H _d , d); 7.975 ~ 8.004 (8H _e , d); 8.416 (1H _f , s); 8.186 ~ 8.209 (2H _g , d); 7.269 ~ 7.295 (1H _h , d) 7.986 ~ 8.020 (8H _a , d); 7.269 ~ 7.302 (8H _b , d); 8.225 (1H _c , s);
P _b	1239 (Ar—O—Ar); 844 (Ar-1, A); 706 (Ar-1, 3) 3065 (Ar—H); 1656 (Ar—CO—Ar); 1239 (Ar—O—Ar); 842 (Ar-1, A); 691 (Ar-1, 3)	8.130 ~ 8.152 (2H _d , d); 7.777 ~ 7.797 (1H _e , d); 8.039 ~ 8.060 (8H _f , d); 8.431 (1H _g , s); 8.196 ~ 8.215 (2H _h , d); 7.816 ~ 7.830 (1H _i , d) 8.007 ~ 8.028 (8H _a , d); 7.269 ~ 7.315 (8H _b , d); 8.045 ~ 8.066 (12H _{c,d} , d, d); 8.434 (1H _e , s); 8.206 ~ 8.226 (2H _f , d); 7.837 ~ 8.000 (1H _g , d)

Table 2 Properties of copolymers

Copolymer	η_{inh} (dL/g)	T_g (°C)	T_m (°C)	T_d^* (°C)
P _a	0.75	187	207	519
P _b	0.99	164	332	523
P _c	0.77	167	354/369	526
PEKEKK**	0.81	160	380	530
PEKK**	0.77	163	341	575

* Weight lose 5% ** Refs [7, 13]

7 共聚物的 WAXD

图 1 为 3 种共聚物的 WAXD 图. 由图可知, 与

P_b、P_c 相比, 共聚物 P_a 的结晶晶面衍射峰的数目和强度都有所下降, 只在 hkl 为 110 处出现一个较强的结晶衍射峰, 表明在分子链中引入四面体的砜基后, 分子链的规整性降低, 使大分子链难以达到结晶所需的有序排列, 结晶性下降; 共聚物 P_b、P_c 在 020、110、200、211、114 处出现晶面衍射峰, 其中 020 处为 Form II 晶型衍射峰, hkl 为 110、200、211、114 处衍射峰归属于 Form I 晶型, 与

PEKK、PEKEKK 类树脂相似,同属正交晶系^[14].表明分子链中酮基含量的增加使共聚物的聚集态结构产生了相应的变化,较易产生多晶型,且 Form II 的产生随分子主链刚性的增加(酮/醚比增加)而增加,与结晶历史有关(拉伸温度及速度、等温结晶温度等).

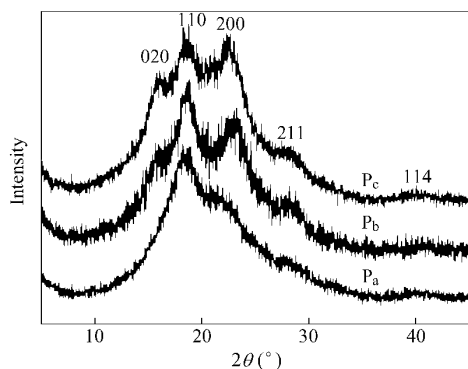


Fig. 1 WAXD curves of copolymers

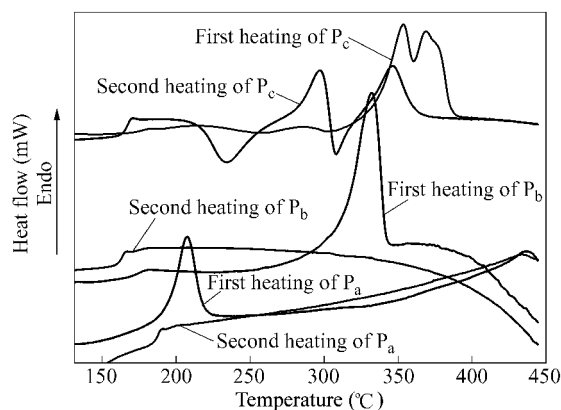


Fig. 2 DSC curves of copolymers

8 共聚物的热性能

DSC 分析如图 2,共聚物的热分析结果列于表 2.由表可知, P_b 、 P_c 的玻璃化转变温度(T_g)与 PEKEKK、PEKK 相比都有所提高,而熔融温度(T_m)均有不同程度的降低.这是由于主链中羰基比例的增大和间位苯基结构的引入,增大了分子构象转变的能垒,阻碍了大分子链的内旋转,从而使共聚物的 T_g 升高而 T_m 有所下降. P_a 分子链中的四面体强极性砵基使大分子链的自由体积及分子间的作用力增大,因而 T_g 提高.共聚物 P_c 的 DSC 曲线上出现熔融双峰,可能是在结晶—熔融—重结晶过程中晶体尺寸(如厚度)及完整性发生变化所致,也可能共聚物 P_c 存在两种晶型.结合共聚物 P_c 的 DSC 和 WAXD 分析,以及参考文献[14]关于 PEEKK、PEKEKK 等 PEK 类树脂结晶行为的研究,推断共聚物 P_c 存在 Form I 和 Form II 两种晶型.

从共聚物热失重 5% 时的热分解温度(T_d)可以看出,3 种聚合物的稳定性与 PEKK 相比略有降低,但热分解温度 T_d 均在 519°C 以上,属于一类耐热性良好的有机高分子材料.

9 共聚物的溶解性测试

共聚物溶解性测试结果如表 3 所示,3 种共聚物的溶解性与 PEKEKK、PEKK 相比都有所改善,尤其是主链中四面体结构砵基的引入和间位苯基比例的增大,使得共聚物 P_a 的溶解性大为改善,除能溶于浓 H_2SO_4 、 $CHCl_2COOH$ 、 $C_6H_5OH/C_2H_2Cl_4(1:1)$ 溶液外,在加热的情况下还能溶于强极性非质子溶剂中,如 NMP、DMF、DMAc、DMSO 等.

Table 3 Solubility of copolymers

Copolymer	$CHCl_3$	CH_2Cl_2	$C_2H_4Cl_2$	NMP	DMF	DMAc	DMSO	$CHCl_2COOH$	$C_6H_5OH/C_2H_2Cl_4(1:1)$	H_2SO_4
P_a	-	-	-	+ -	+ -	+ -	+ -	+	+	+
P_b	-	-	-	-	-	-	-	+	+ -	+
P_c	-	-	-	-	-	-	-	+ -	-	+
PEKEKK*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
PEKK*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+

+ Soluble; - Insoluble; + - Soluble by heated; * Refs [7, 13]

10 结论

以 1,3-二(4-氯甲酰基苯甲酰基)苯(DMBC)、4,4'-二苯氧基二苯砵(DPODPS)、1,3-二(4-苯氧基苯甲酰基)苯(*i*-DPOPCK)和 1,4-二(4-苯氧基苯甲酰基)苯(*p*-DPOPCK)为单体采用低温溶液共缩聚,合成了 3 种结构新颖的主链含间位苯基结构

单元的多羰基聚芳醚砵(P_{a-c})树脂.研究了聚合物的结构与性能的关系,结果表明,增加聚合物主链中羰基的含量可提高树脂的耐热性能,同时间位苯基、砵基结构的引入使聚合物的溶解性有一定改善.

REFERENCES

- 1 Zhou Qifeng(周其凤), Fan Xinghe(范星河), Xie Xiaofeng(谢晓峰). High-Temperature Resistance Polymers and Their Composite Materials(耐高温聚合物及其复合材料). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社) 2004. 113 ~ 118
- 2 Jin Guozher(金国珍). Engineering Plastic(工程塑料). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社) 2001. 420 ~ 425
- 3 Tang Xudong(唐旭东), Wang Yar(王艳), He Zhenghua(贺征华). Journal of Tianjin University of Science & Technology(天津科技大学学报), 2006, 21(1): 29 ~ 32
- 4 Cui Yongli(崔永丽), Ying Pengchen(应鹏晨), Wang Xiaohong(王晓红). Plastic Industry(塑料工业) 2006(34): 295 ~ 298
- 5 Sheng Shour(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 Wen H L, Song C S, Tong Y F, Chen L, Liu X L. J App Polym Sci 2005(96): 489 ~ 493
- 7 Chen Li(谯烈), Song Caisheng(宋才生), Tong Yongfen(童永芬), Wen Hongli(温红丽), Liu Xiaoling(刘晓玲). Acta Polymerica Sinica(高分子学报) 2005(1): 119 ~ 123
- 8 Wang F, Roovers J, Toporowski P M. Macromolecules, 1993, 26(20): 5295 ~ 5320
- 9 Chen Li(谯烈), Song Caisheng(宋才生), Wen Hongli(温红丽), Tong Yongfen(童永芬), Liu Xiaoling(刘晓玲). Journal of Jiangxi Normal University(江西师范大学学报) 2004, 28(1): 83 ~ 85
- 10 Zolotukhin M G, Rueda D R, Cagiao M E, Bruix M, Balta Calleja F J, Bulai A, Vander Elpt L, Gileva N G. Polymer, 1997, 38(14): 3441 ~ 3453
- 11 Dai Runying(戴润英), Song Caisheng(宋才生), Zhong Ming(钟鸣), Xu Ling(徐玲), Huang Hong(黄红). Journal of Jiangxi Normal University(江西师范大学学报) 2007, 31(5): 518 ~ 522
- 12 Huang Hong(黄红), Xu Ling(徐玲), Dai Runying(戴润英), Song Caisheng(宋才生). Journal of Jiangxi Normal University(江西师范大学学报), 2008, 32(1): 94 ~ 97
- 13 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
- 14 Mo Zhisher(莫志深), Zhang Hongfang(张宏放). Structure of Crystalline Polymers by X-Ray Diffraction(晶态聚合物结构和X射线衍射). Beijing(北京): Science Press(科学出版社) 2003. 58 ~ 67

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLY(ARYL ETHER KETONE)S CONTAINING MULTI-CARBONYL IN THE MAIN CHAIN

GAO Huahua, SONG Caisheng, LI Jing, LIU Fang, ZHAN Yulin

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027)

Abstract Poly(aryl ether ketone)s are considered as a kind of important high-performance polymers due to their excellent thermal stability, resistance to corrosion, creep and other outstanding properties. However, the PEK's insolubility in common solutions and high melt point restrict its processing and application. In this paper, above all, a novel monomer, 1,3-d(4-chloro formyl benzoyl) benzene (DMBC) was synthesised and confirmed by FT-IR, ¹H-NMR and so on. Then three poly(aryl ether ketone)s containing multi-carbonyl in their main chains were prepared by low temperature solution polycondensation of DMBC with 4,4'-diphenoxydiphenylsulfone (DPODPS), 1,3-d(4-phenoxybenzoyl)benzene (*i*-DPOPKK) and 1,4-d(4-phenoxybenzoyl)benzene (*p*-DPOPKK) in 1,2-dichloroethane (DCE) with the presence of AlCl₃ and DMAc. The structure of polymers (P_a, P_b, P_c) obtained were characterized by FT-IR and ¹H-NMR. The inherent viscosities (η_{inh}) of them are above 0.70 dL/g. WAXD studies reveal that the three polymers have the same crystallization diffraction pattern as PEKK, which belongs to rhombic system, so all of them also belong to rhombic system. Thermal properties of the polymers were obtained by DSC and TGA. DSC analysis indicates that compared to PEKEKK and PEKK, the glass transition temperature (T_g) of polymers is improved, and the melting temperature (T_m) decreases. All of the polymers also show high thermal stability with 5% weight-loss temperature over 519°C according to TGA. Compared to PEKEKK and PEKK, the solubility of polymers is also improved, especially with the introducing of sulfonyl and more isophthaloyl.

Keywords Poly(aryl ether ketone)s, Polycondensation, Multi-carbonyl, Synthesis and properties