

·研究简报·

一种可溶性含咕吨结构的聚醚醚酮酮的合成与表征^{*}

盛寿日^{1**} 刘 妍¹ 刘 园² 黄振中¹ 刘晓玲¹ 宋才生¹

(¹江西师范大学化学化工学院 南昌 330022) (²空军总医院药学部 北京 100142)

摘 要 以咕吨酮为起始原料,经二氯亚砷作用得到9,9-二氯咕吨中间体,继而与苯酚发生取代反应,探索了“一锅、二步”法制备含咕吨结构的双酚单体——9,9-二(4-羟基苯基)咕吨(BHPX)的新方法.在氮气保护下,在 K_2CO_3 存在下,以环丁砜为溶剂,将其与1,3-二(4-氟苯甲酰基)苯进行亲核缩聚反应,制得了一种高分子量的(数均分子量为45000,多分散性指数为1.9)新型含咕吨结构的Cardo型聚醚醚酮酮(PEKK-X),并用FTIR, DSC, TG及WAXD等方法对其进行了分析表征.结果表明,所制得的聚合物(PEKK-X)为无定形结构,其玻璃化转变温度(T_g)为215℃.在氮气气氛中5%的热失重温度(T_d)为558℃,700℃时的残炭率为67%.在常温下易溶于非质子极性溶剂(如NMP、DMF和DMAc)和极性较弱的溶剂如 $CHCl_3$ 中.该聚合物可通过溶液浇铸成膜,所得到的薄膜韧性好,透明且耐折,其拉伸强度为81.5 MPa,杨氏模量为2.48 GPa,断裂伸长率为16.8%.

关键词 聚醚醚酮酮, 9,9-二(4-羟基苯基)咕吨, 可溶性, 亲核取代

聚芳醚酮(PAEKs)具有优异的热、机械、电绝缘和耐化学腐蚀性能,在宇航、电子电器、核能以及民用高技术领域有着广泛的应用^[1].聚芳醚酮由苯环、醚键及羰基构成,因其主链的规整性和刚性,使其难溶难熔,给加工和应用带来一定的困难.许多研究者对其进行了大量的改性研究^[2-8].其中,在聚合物分子主链中引入圈形结构是改性的方法之一,不破坏分子主链的刚性,却能有效降低分子间作用力,因而可提高PAEKs的溶解性,且能保持其耐高温性质.如在聚合物分子主链中引入酚酞和亚苄基结构等^[9-12],赋予了这类Cardo型PAEKs更好的溶解性、加工性、耐热性和机械性能.主链含咕吨结构的聚醚^[13]、聚酯^[14]已有研究,但含咕吨结构的聚芳醚酮尚鲜见报道.本文设计合成了一种新型的主链含咕吨结构的Cardo型聚醚醚酮酮(PEKK-X),并对其耐热性、溶解性、机械性能等进行了初步研究.

1 主要试剂与仪器

咕吨酮,AR级,江苏华泰化学试剂厂产品.苯酚、氯化亚砷、二甲苯和无水碳酸钾均为AR级,天津市福晨化学试剂厂产品.环丁砜,天津化学试剂厂产品,使用前经精制;1,3-二(4-氟苯甲酰基)苯($mp = 188 \sim 189^\circ C$)为本实验室制备;Perkin-

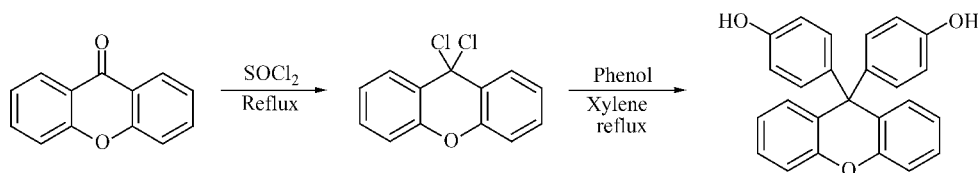
Elmer SP One 傅里叶变换红外光谱仪(KBr压片); Bruker Avance 400 MHz 核磁共振谱仪($CDCl_3$ 作溶剂, TMS为内标);Perkin-Elmer Pyris 1 差热扫描量热仪(升温速率为20 K/min,温度范围100 ~ 700℃, N_2 气氛);Perkin-Elmer TGA 7 热失重仪(升温速率为10 K/min, N_2 气氛);日本理学电机D/MAX-III B全自动X射线衍射仪, Cu靶, 30 kV, 扫描角度 $10^\circ \sim 40^\circ$;力学性能用日本岛津AG-2000 A型万能电子试验机上测定(6 mm × 60 mm × 0.06 mm薄膜, 拉伸速度为50 mm/min);在Waters 510液相色谱仪上测定GPC, 四氢呋喃(THF)为流动相, 聚苯乙烯为标样;用乌氏黏度计测试聚合物的对数比浓黏度(0.5 g/dL的NMP溶液, $(25 \pm 0.1)^\circ C$), 依据 $\eta_{iv} = \ln(t/t_0)/c$ (dL/g)计算.

2 单体的制备

反应如示意图1所示.在250 mL的三颈烧瓶中,加入咕吨酮(19.6 g, 0.1 mol)和 $SOCl_2$ (150 mL),加热回流约20 h,过量的 $SOCl_2$ 蒸馏回收.将所获得的中间体-9,9-二氯咕吨用少量石油醚洗涤后,溶于无水二甲苯(100 mL)中,并加入苯酚(23.5 g, 0.25 mol),加热回流8 h,减压将二甲苯及过量的苯酚蒸出,用甲苯对粗产品进行重结晶,

^{*} 2009-01-20 收稿, 2009-03-30 修稿;国家自然科学基金(基金号 20664001)、江西省教育厅科研基金(基金号 2007-123, GJJ08166 和 GJJ09138)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: shengsr@jxnu.edu.cn

得紫红色的 9,9-二(4-羟基苯基)咕吨针状结晶 (30 g). 产率为 82.0%, 熔点为 239 ~ 240 °C (文献 [14]).

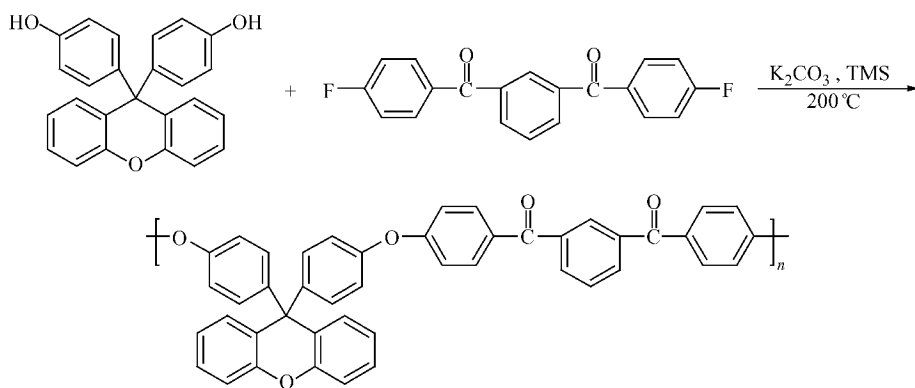


Scheme 1 Synthesis route of 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)xanthene (BHPX)

3 聚合物的制备

反应如示意图 2 所示. 在装有机机械搅拌、温度计、油水分离器及氮气保护的 100 mL 三颈瓶中加入 9,9-二(4-羟基苯基)咕吨 (9.1604 g, 25.0 mmol), 1,3-二(4-氟苯酰基)苯 (8.0578 g, 25.0 mmol), K_2CO_3 (4.485 g, 32.5 mmol), 甲苯 (35 mL), 环丁砜 (TMS, 45 mL), 在 N_2 保护下, 升温至 140 °C,

共沸脱水 2 h, 再升温至 160 °C, 将甲苯蒸掉, 然后升温至 200 °C, 继续反应 3 h 左右, 得到黏度很大的聚合物溶液. 将反应物倒入去离子水中, 粉碎, 用甲醇和去离子水回流洗涤多次, 于 120 °C 真空干燥 10 h, 得到白色粉末状固体样品, 收率约为 96%, 聚合物的对数比浓黏度为 0.98 dL/g.



Scheme 2 Preparation of PEEKK-X

4 单体的合成与表征

通常, 用盐酸或 3-巯基丙酸等酸催化酮和过量的酚反应可制得双酚单体, 但采用类似的方法, 咕吨酮和苯酚反应却无法获得预期的双酚单体——9,9-二(4-羟基苯基)咕吨 (BHPX), 这可能与咕吨酮羰基的位阻有关. 文献 [14] 曾报道了 3-巯基丙酸催化 9,9-二氯咕吨与过量的苯酚反应制备 BHPX 的方法, 但产率很低 (14%). 经过多次优化反应条件, 我们用亚硫酰氯将咕吨酮转化为 9,9-二氯咕吨, 不经分离, 继而在二甲苯中与苯酚作用, 加热回流反应, 以“一锅、二步法”高产率 (82%) 制得了 BHPX. 在 FTIR 谱中, 3451 cm^{-1} 处有较强的一 OH 吸收峰, 1611 、 1595 cm^{-1} 处出现较强的苯环吸收峰, 1239 cm^{-1} 处出现芳醚的特征吸收峰. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 7.26 (t, $J = 8.0\text{ Hz}$, 2H), 7.14 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 2H), 7.04 (t, $J = 8.0\text{ Hz}$,

2H), 6.93 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 2H), 6.83 (d, $J = 8.8\text{ Hz}$, 4H), 6.70 (d, $J = 8.8\text{ Hz}$, 4H), 4.68 (br s, 2H); FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 测试结果证实了其化学结构.

5 聚合物的合成与结构

将上述制得的 BHPX 与 1,3-二(4-氟苯甲酰基)苯进行亲核取代缩聚反应制得了相应的聚合物. 实验中以环丁砜 (TMS) 为溶剂, 以无水碳酸钾为 BHPX 的成盐剂. 在甲苯将水带出后, 升温至 200 °C, 反应约 1 h 后, 聚合物体系黏度就变得很大, BHPX 中的咕吨结构没有影响到聚合速率, 再继续反应 3 h, 得到了数均分子量为 45000, 多分散性指数为 1.9 的含咕吨结构的聚醚醚酮酮 (PEKKK-X).

Morgan^[14] 报道了含咕吨结构的聚酯在制备过程中由于有过量的 NaOH 存在, 导致了该类聚酯有不溶于任何溶剂的交联物出现 (可能是咕吨在

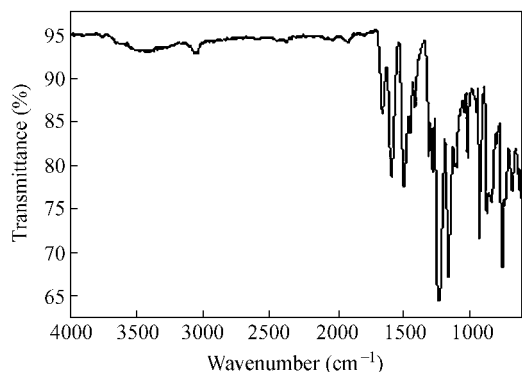
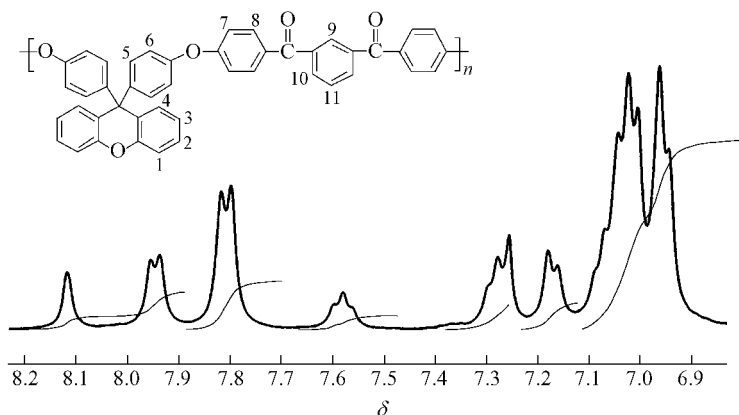


Fig. 1 FTIR spectrum of PEEKK-X

制得的含咕吨结构的 PEEKK 在 NMP 和 DMF 等有机溶剂中均具有很好的溶解性,说明没有出现含咕吨结构聚酯制备过程中类似的开环、交联现象.

在 PEEKK-X 的红外光谱(图 1)中,3063 cm^{-1} 为苯环上 C—H 伸缩振动吸收峰,1653 cm^{-1} 为羰基伸缩振动吸收峰,1587 和 1492 cm^{-1} 为苯环吸收峰,1238 cm^{-1} 为芳醚的特征吸收峰.红外光谱分析说明产物为预期结构的聚合物. PEEKK-X 的 $^1\text{H-NMR}$ (图 2)的化学位移为 6.95 ~ 7.07 (m, 10 H, $\text{H}_{3,4,5,6,7}$), 7.18 (d, 2H, H_1), 7.28 (d, 2H, H_2), 7.60 (t, 1H, H_{11}), 7.82 (d, 4H, H_8), 7.96 (d, 2H, H_{10}), 8.12 (s, 1H, H_9), 进一步证实了聚合物的预期的结构.

Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PEEKK-X

6 聚合物的热性能和结晶性能

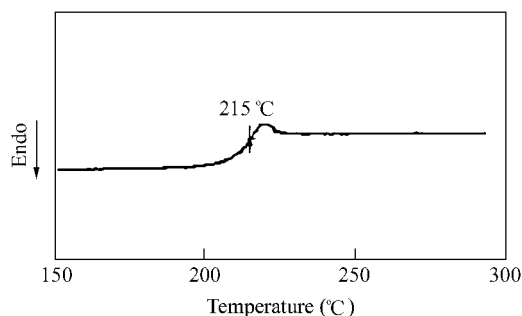


Fig. 3 DSC curve of PEEKK-X

DSC 测试结果(图 3)中只有玻璃化转变温度(T_g)而无熔融温度,说明该聚合物 PEEKK-X 为无定形结构. PEEKK-X 的 T_g 为 215 $^{\circ}\text{C}$, 这表明咕吨侧基的引入增加了位阻,使高分子链段不易运动. 与结构类似的含芴结构的聚芳醚酮($T_g = 252^{\circ}\text{C}$)相比^[11],其 T_g 相对低些,可能是由于咕吨中醚键的柔性在一定程度上破坏了侧基与主链苯环共平

面的机会,从而降低了其与主链苯环间的缔合能力,影响了分子链的堆砌,从而表现出较含芴结构的聚芳醚酮更低一些的玻璃化转变温度. 但 PEEKK-X 具有很好的热稳定性,在氮气气氛中,该聚合物 5% 的热失重温度(T_{d5})为 558 $^{\circ}\text{C}$; 10% 的热失重温度(T_{d10})为 575 $^{\circ}\text{C}$, 700 $^{\circ}\text{C}$ 时的残炭率为 67%. WAXD 分析表明, PEEKK-X 为无定形聚合物,与 DSC 测试结果吻合.

7 聚合物的溶解性能和力学性能

将 0.01 g 聚合物加入 1 mL 溶剂中,测试结果表明,大体积咕吨基团的引入使 PEEKK-X 具有好的溶解性,在室温下即可溶解于非质子极性溶剂(如 NMP、DMF 和 DMAc)中,而且在极性较弱的溶剂如 CHCl_3 中也有很好的溶解能力,其原因在于咕吨侧基的引入使得聚合物的分子间作用力减弱,破坏了高分子主链的规整性,使聚合物不再结晶,其溶解性得以提高. 良好的溶解性能能使该聚合物可通过溶液浇铸的方法制备膜材料,该聚合物

的 CHCl_3 溶液可制得均匀、透明的韧性薄膜。力学性能测试获得该聚合物的拉伸强度为 81.5 MPa, 杨氏膜量为 2.48 GPa, 断裂伸长率为 16.8%, 表明 PEEKK-X 是一种坚韧的高性能膜材料。

由于含咕吨结构的聚合物在酸、碱介质可能出现的开环、交联现象, 在一定程度上会影响到该类聚合物的应用, 有关酸、碱的种类、浓度以及使用温度等条件对 PEEKK-X 的影响正在探索之中, 系统研究后将进一步报道。

8 结论

探索了一种基于咕吨酮为起始原料的“一锅、二步”法制备 9,9-二(4-羟基苯基)咕吨的新方法, 继而将其与 1,3-二(4-氟苯甲酰基)苯进行亲核取代缩聚反应, 制得了一种新型含咕吨结构的 Cardo 型聚醚醚酮酮, 该聚合物为无定形结构, 其玻璃化转变温度为 215℃, 可溶于 NMP、DMF 等非质子极性溶剂中, 具有良好的耐热性和机械力学性能。

REFERENCES

1 Miyatake K, Hay A S. J Polym Sci, Part A Polym Chem, 2001, 39: 3770 ~ 3775
2 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 Polym Sinica(高分子学报), 2002, (6): 842 ~ 844
3 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(于澍燕). Chemical Journal of Chinese University(高等学校化学学报), 2003, 24(10): 1911 ~ 1914
4 Sheng Shouri(盛寿日), Kan Yiqiang(康宜强), Huang Zhenzhong(黄振中), Chen Guohua(陈国华), Song Caisheng(宋才生). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (5): 773 ~ 775
5 Wen H L, Song C S, Tong Y F, Chen L, Liu X L. J Appl Polym Sci, 2005, 96: 489 ~ 493
6 Cheng L, Ying L, Feng J, Wang C Y, Li J L, Xu Z. J Polym Sci, Part A Polym Chem, 2007, 45: 1525 ~ 1535
7 Sun Hao(孙浩), Chen Xiaoting(陈晓婷), Tang Xudong(唐旭东), Wang Chunying(王春颖). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (1): 90 ~ 92
8 Zhang Ying(张莹), Liu Baijun(刘佰军), Zhang Yunhe(张云鹤), Jiang Zhenhua(姜振华). Chemical Journal of Chinese University(高等学校化学学报), 2008, 29(7): 1498 ~ 1500
9 Wang Zhonggan(王忠刚), Chen Tianlu(陈天禄), Xu Jiping(徐纪平). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1995, (4): 494 ~ 498
10 Mercer F W, Fone M M, Reddy V N. Polymer, 1997, 38: 1989 ~ 1995
11 Salunke A K, Sharma M, Kute V, Banerjee S. J Appl Polym Sci, 2005, 96: 1292 ~ 1305
12 Shang XY, Li X H, Xiao M, Meng Y Z. Polymer, 2006, 47: 3807 ~ 3813
13 Knebel J, Ude W, Vetter J. US patent, 4990588. 1991
14 Morgan P W. Macromolecules, 1970, 3: 536 ~ 538

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A SOLUBLE XANTHENE-CONTAINING POLY(ETHER ETHER KETONE KETONE)

SHENG Shouri¹, LIU Yan¹, LIU Yuan², HUANG Zhenzhong¹, LIU Xiaoling¹, SONG Caisheng¹

⁽¹⁾ College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022)
⁽²⁾ General Hospital of Air Force, Beijing 100142)

Abstract 9,9-Bis(4-hydroxyphenyl)xanthene (BHPX) was synthesized with good yield from xanthenone in one-pot, two-step synthetic procedure. A novel cardo poly(ether ether ketone ketone) (PEKKK-X) containing xanthene structure was successfully prepared *via* a typical nucleophilic aromatic substitution polycondensation of BHPX and 1,3-bis(4-fluorobenzoyl)benzene with the use of sulfolane as solvent. The polymer was characterized by FTIR, DSC, TGA and WAXD, *etc*. The results showed that the polymer had excellent heat-resistance, the glass transition temperature (T_g) was 215℃. The onset temperature taken at 5% weight loss of the polymer in nitrogen was 558℃. The polymer was noncrystalline and was soluble in common organic solvents such as DMF, DMAc, NMP and CHCl_3 at room temperature. The polymer formed transparent, strong and flexible films with tensile strength of 81.5 MPa, Young's moduli of 2.48 GPa and elongation at break of 16.8%.

Keywords Poly(ether ether ketone ketone), 9,9-Bis(4-hydroxyphenyl)xanthene, Solubility, Nucleophilic substitution reaction