

·研究简报·

一种耐高温憎水聚芳醚的合成与性能初步研究*

王 雷** 舒 东 朱光明 贾 芳

(深圳市特种功能材料重点实验室 深圳大学材料学院 深圳 518060)

摘 要 以双酚苋单体和全氟联苯为原料,通过亲核取代反应,在较低温度(120℃)下直接聚合,得到了一种高分子量的含苋部分含氟的聚芳醚,并用¹H-NMR 进行表征.合成的聚合物具有好的热稳定性,玻璃化温度达到 271℃,5%的热失重为 420℃.这些聚合物能溶于四氢呋喃、二氯甲烷、氯仿和 DMAC 等常见的有机溶剂,通过溶液浇注的方法制备出光滑、柔韧的膜,并利用表面接触角(CA)对膜材料的表面性能进行了表征.用氯仿制备膜的接触角为 102°,而用四氢呋喃制备膜的接触角为 107°,接触角接近聚四氟乙烯(112°),具有较好的憎水性.

关键词 含氟聚合物,聚芳醚,热稳定性,憎水性

高含氟量的聚合物如聚四氟乙烯(teflon),具有良好的电性能和光学特征、优异的化学稳定性、以及特殊的表面特征,在多个领域有着广泛的应用.但由于溶解性差、难以加工,全氟聚合物应用受到很大的限制.部分含氟的聚芳醚,具有溶解性好、易加工、热稳定性高等优点,成为目前人们研究的热点.近来,姜振华、张万金等合成了一系列的侧链含氟的聚芳醚^[1-3],陈春海等合成了一系列含六氟双酚 A 结构的聚芳醚^[4],这些聚合物具有较高的玻璃化温度(150 ~ 180℃),但含氟量相对较低. Ding 等^[5,6]合成了高含氟量的聚合物,但玻璃化温度较低(< 150℃).在以前的工作中,我们也合成了高含氟量性能优异的聚合物^[7,8],但合成工艺复杂.本文以双酚苋单体和全氟联苯为原料,在较低温度(120℃)下直接聚合,得到了高分子量的含苋部分含氟的聚芳醚.由于苋结构的引入,提高了聚合物的刚性,保证了合成的聚合物具有高的玻璃化温度(271℃);同时,全氟联苯的引入保证了聚合物具有较高的含氟量,从而使制备的聚合物具有较好的憎水性.这种既具有较高的热稳定性,又具有较好憎水性的部分含氟的聚芳醚材料,将有很好的开发前景和实用价值.

1 试剂与仪器

全氟联苯和 3-巯基丙酸从 Aldrich 公司购得,未经纯化直接使用. 9-苋酮,2,6-二甲基苯酚,硫

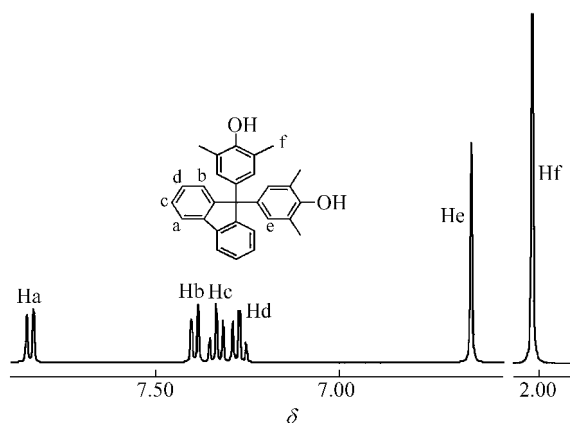
酸(98%),甲醇,*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC),浓盐酸,氢氧化钾为国产分析纯试剂,DMAC 使用前用 0.4 nm 的分子筛干燥.

¹H-NMR 核磁共振谱用德国 Bruker 400 MHz 核磁共振仪器(型号 DRX 400 MHz)测试,四甲基硅烷为标准试样;熔点用 XT4A 显微熔点测试仪测定.聚合物玻璃化转变温度(T_g)在示差扫描量热仪(型号 Seiko 220)上测定,氮气保护下,升温速度为 20 K/min,玻璃化转变温度(T_g)为第二次扫描转变区曲线的中点;热重分析(TGA)在 NETZSCH STA 409 TG/DSC 热重分析仪上测试,升温速率为 10 K/min,氮气保护,流速 200 mL/min.

2 单体 1 的合成

将 0.25 mol 9-苋酮,0.75 mol 2,6-二甲基苯酚,60 mL 甲苯,0.2 mL 3-巯基丙酸加入装有电动搅拌器和球形冷凝管的三口烧瓶中,氮气保护下,室温搅拌 30 min,然后逐滴加入 12 mL 60%的硫酸,滴加过程保持温度低于 50℃.滴加完毕将温度设定在 55 ~ 60℃之间.随着反应的进行,产物逐渐从反应体系沉淀出来.8 h 后,停止加热,反应物冷却至室温后倾入 500 mL 水中.剧烈搅拌,过滤,用大量水洗涤,收集滤渣,烘干.粗产物用甲苯重结晶两次.得 66.0 g 单体 1,产率 65%.熔点为 281 ~ 283℃.核磁见图 1.

* 2009-04-03 收稿,2009-06-05 修稿;广东省自然科学基金(基金号 7301357)和深圳市科技计划(项目号 200724)资助项目;** 通讯联系人,E-mail: wangleid1977@yahoo.com.cn

Fig. 1 ^1H -NMR spectrum of monomer 1

^1H -NMR (400 MHz, DMSO, δ): 7.84 (d, 2H), 7.27 ~ 7.38 (m, 6H), 6.94 (s, 4H), 2.01 (s, 12H). MS: m/e 91, 132, 147, 179, 239, 269, 285, 332, 347, 361, 375, 391, 406 (100%, M^+).

3 部分含氟聚芳醚 2 的合成

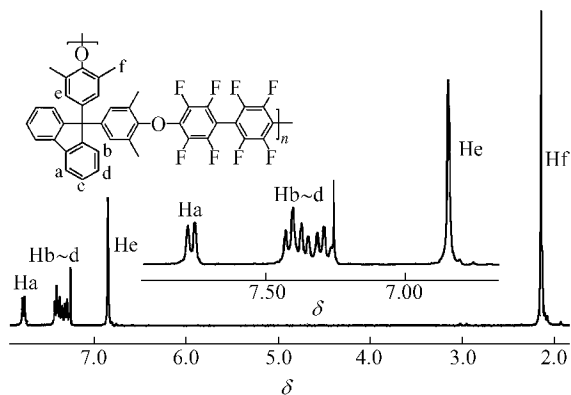
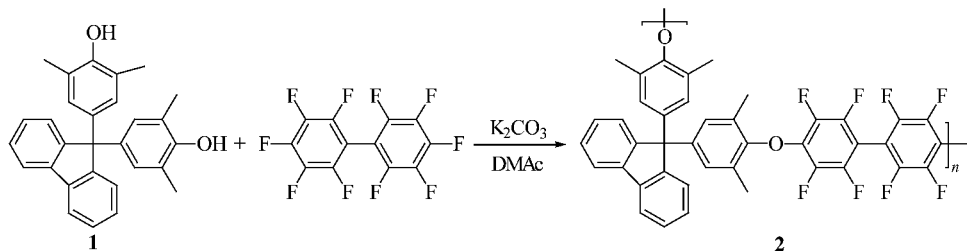
向装有分水器, 冷凝管的 25 mL 三口圆底烧瓶中加入单体 1 (0.406 g, 1.0 mmol), 全氟联苯 (0.334 g, 1.0 mmol), 无水碳酸钾 (0.208 g, 1.5 mmol), DMAc (6.0 mL). 在氮气保护下, 反应混合物升温到 120℃, 搅拌反应 8 h, 冷却到室温. 黏稠的混合物用 5 mL DMAc 稀释, 然后被慢慢的滴入含 1 mL 浓 HCl 的 100 mL 甲醇中, 聚合物沉出, 过滤, 用水和甲醇洗涤几次. 干燥合成的聚合物, 溶于 50 mL 氯仿, 放置 4 h, 用砂芯漏斗过滤, 滤液被浓缩至约 6 mL, 然后慢慢滴入 100 mL 急速搅拌的

甲醇中, 沉出白色的丝状聚合物, 在 120℃ 的真空烘箱中干燥 24 h, 得到白色絮状固体 2 0.65 g, 产率为 92.9%.

^1H -NMR (400 MHz, δ): 2.14 (s, 12H), 6.84 (s, 4H), 7.26 ~ 7.42 (m, 6H), 7.76 (d, 2H).

4 聚合物 2 的表征

全氟联苯和单体 1 在较低温度下, 通过亲核取代反应合成了高分子量的聚合物 2 (示意图 1). 由于双酚芳单体和全氟联苯具有较高的反应活性, 高于 130℃ 下反应很快会发生交连, 得到凝胶状的固体, 聚合物溶解性降低. 所以在反应过程中, 将反应温度控制在 120℃, 并适当增加 DMAc 的用量, 保证了合成的聚合物即具有高的分子量, 又有好的溶解性. 合成的聚合物 2, GPC 测得的数均分子量为 4.63×10^4 , 分子量分布系数为 2.1, 核磁结果见图 2.

Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of polymer 2

Scheme 1 Syntheses of polymer 2

5 热稳定性能

聚合物的热稳定性由示差扫描量热仪 (DSC) 和热重分析仪 (TGA) 测定. DSC 测试表明合成的聚合物具有较高的玻璃化转变温度 (271℃), 这可能是由于大体积的芳环在聚合物的侧链上, 导致分子链运动困难, 因而玻璃化温度升高. 图 3 是聚

合物的 TGA 曲线图, 可以看出, 聚合物 400℃ 以前没有明显的失重, 失重 5% 出现在 420℃, 失重 10% 出现在 478℃. 这说明合成的部分含氟聚合物 2 的热稳定性较好, 适宜于用作耐高温材料.

6 溶解性能

含芳部分含氟的聚合物 2 易溶于四氢呋喃、

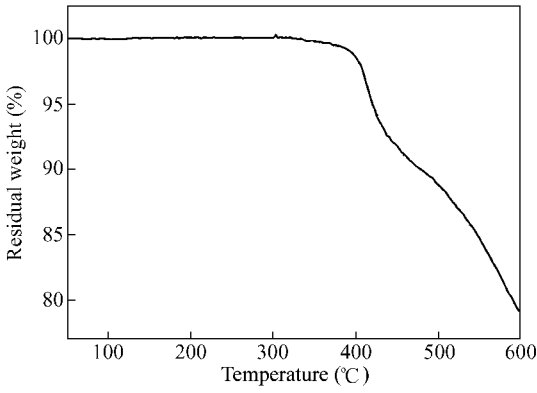


Fig. 3 TGA trace of polymer 2

二氯甲烷、氯仿、DMF、DMAC 和 DMSO 等有机溶剂.其可能的原因一是分子主链中存在柔性的醚键;二是大体积苄环的引入破坏了聚合物分子结构的规整性,从而提高了聚合物的溶解性.良好的溶解性,拓展了聚合物的加工性能和应用范围.

7 接触角测试

参照文献[6]方法将 0.6 g 聚合物 2 分别溶于氯仿或 THF 中,等彻底溶解,倒入一个表面皿,并盖上另外一个表面皿,在室温下,溶剂慢慢的挥发,溶剂挥发完毕,得到光滑透明的膜,并在 120℃ 下干燥 24 h,得到了光滑、透明、柔韧的膜.水的接触角在接触角测定仪 (COLE-PARMER 59980-35) 上测定,用氯仿制备膜的接触角为 102° (图 4),而用四氢呋喃制备膜的接触角为 107° (图 5),接触角接近 teflon (112°),具有较好的憎水性.

两种溶剂做的膜样品的接触角不同,可能是由于两种溶剂的挥发速度不同,制备的膜样品的内部结构不同,更进一步的研究工作正在进行中.

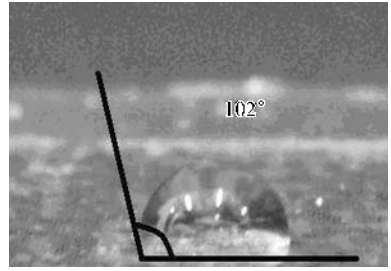


Fig. 4 Contact angle of polymer 2 (CHCl₃)

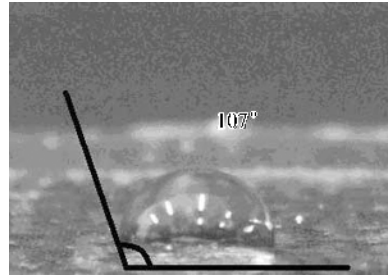


Fig. 5 Contact angle of polymer 2 (THF)

8 结论

合成了一种耐高温、增水性好的含苄部分含氟的聚芳醚材料,该材料具有高的热稳定性和好的憎水性,玻璃化转变温度高达 271℃,用四氢呋喃制备膜的接触角为 107°.在憎水耐高温材料方面,显示了很好的应用前景.

REFERENCES

- 1 Wang Guibin(王贵宾),Chen Chunhai(陈春海),Zhou Hongwei(周宏伟),Jiang Zhenhua(姜振华),Zhang Wanjin(张万金),Wu Zhongwen(吴忠文).Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报),2000,(8) 1325 ~ 1327
- 2 Liu Baijun(刘佰军),Chen Chunhai(陈春海),Hu Wei(呼微),Zhao Shuang(赵爽),Jiang Zhenhua(姜振华),Zhang Wanjin(张万金),Wu Zhongwen(吴忠文).Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报),2002,(2) 321 ~ 323
- 3 Zhang Yunhe(张云鹤),Wang Dong(王冬),Niu Yaming(牛亚明),Wang Guibin(王贵宾),Jiang Zhenhua(姜振华).Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报),2005,(7) 1378 ~ 1380
- 4 Zhang Peng(张鹏),Liu Xincui(刘新才),Li Peng(李鹏),Zhou Hongwei(周宏伟),Chen Chunhai(陈春海).Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报),2008,(4) 865 ~ 867
- 5 Ding J F,Liu F T,Li M,Day M,Zhou M.J Polym Sci Part A Polym Chem,2002,40 4205 ~ 4216
- 6 Ding J F,Qi Y H. Macromolecules,2008,41 751 ~ 757
- 7 Wang L,Meng Y Z,Wang S J,Shang X Y,Li L,Hay A S. Macromolecules,2004,37 3151 ~ 3158
- 8 Wang L,Zhu G M,Meng Y Z,Gao C M. Chinese J Polym Sci,2007,25(4) 419 ~ 426

SYNTHESIS AND PRELIMINARY PROPERTIES OF A WATER-REPELLENT POLY(ARYLENE ETHER)

WANG Lei, SHU Dong, ZHU Guangming, JIA Fang

(Shenzhen Key Laboratory of Special Functional Materials, College of Material Science, Shenzhen University, Shenzhen 518060)

Abstract The objective of this work was to develop a kind of new polymer with high hydrophobicities and good thermal stabilities. The introduction of fluorine into poly(arylene ether) is regarded as an effective way. A partially fluorinated poly(arylene ether) containing fluorenyl groups was successfully synthesized by aromatic nucleophilic substituting polycondensation from bisphenols and decafluorobiphenyl at 120 °C, and the structure of the polymer was characterized by ¹H-NMR. Number-average molecular weight characterized by GPC was 4.63×10^4 Da. The DSC and TGA measurements of the polymer were performed under a nitrogen atmosphere, and the results showed that the polymer exhibited good thermal stabilities with high T_g of 271 °C and 5% mass loss at 420 °C. Moreover, the polymer was very soluble in common organic solvents, such as CH₂Cl₂, CHCl₃, dimethyl sulfoxide, *N,N'*-dimethylacetamide, and could be readily cast into tough and smooth films from solutions. The films also showed high contact angles of water. Contact angle of the film cast by CHCl₃ is 102°. Contact angle of the film cast by THF is 107°, which is close to that of Teflon (112°), indicating that the polymer has high hydrophobicities. The polymer synthesized may have a promising prospect in microelectronic devices, such as the substrate for printed boards, and insulating materials as interlayer dielectrics and intermetal dielectrics.

Keywords Fluoropolymers, Poly(arylene ether)s, Thermal stabilities, Contact angle