

刚性聚芳醚腈合成与性能研究*

廖维林 章家立 崔国娣 王 姓

(江西师范大学化学系 南昌 330027)

摘 要 用2,6-二氟苯甲腈和间苯二酚为原料,在碱性条件下,于非质子极性溶剂中,通过溶液高温缩聚法制备聚芳醚腈[Poly(cyanoarylether)PCE].并用IR、DSC、TG、WAXD等手段对其结构及热性能、结晶行为进行了研究.结果表明,PCE高聚物不仅具备较好的耐高温和耐热老化性能,而且具有较好的结晶性能.同时,用对比的方法,对PCE的晶体结构进行了初步的探讨.

关键词 高温缩聚,聚芳醚腈,热性能,结晶行为

以芳杂环为主链的刚性链高分子在高技术领域中得到广泛应用^[1],这类高分子中含砜基、酮基的已有大量报道^[2-3],且这些基团都处在主链上,对聚合物的成型流动性产生了很大的影响,并且加工性能较差.然而新型聚芳醚腈,由于高刚性、耐热性及功能性的腈基被引入分子结构中,它不是出现在主链上,而是被作为分子的侧基引入分子中,对聚合物的成型流动性产生的影响较小,具有良好的成型加工性^[4],因而越来越被人们广泛关注.

含芳醚砜、芳醚酮结构的聚芳醚腈合成及其性能研究已见报道^[5,6],但合成的分子量不大,且是无定形聚合物;日本Kokai等报道了在N-甲基吡咯烷酮中,用2,6-二氟苯甲腈和间苯二酚加少量的草酸钠合成聚芳醚腈^[7],需聚合5h才能完成.本实验室用2,6-二氟苯甲腈和间苯二酚在溶液中加入少量水合成了高分子量、半结晶型的聚芳醚腈,聚合时间缩至3.5h,减少了在高温下因时间长而带来的副反应.本文主要报道聚芳醚腈的合成及影响因素,并对其结构和性能进行了表征,利用聚芳醚腈的X-ray衍射与聚醚醚酮(PEEK)^[8]相比较,从理论上对其晶体结构进行了初步探索,并计算了各晶胞参数.

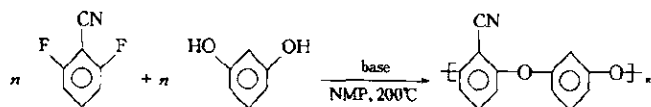
1 实验部分

1.1 主要试剂

2,6-二氟苯甲腈(DFBN)(江苏邗江化工总厂)经重结晶后使用;间苯二酚(RS)(日本三洋化成);N-甲基吡咯烷酮(NMP),工业级,使用前经减压蒸馏处理;甲苯AR级(上海试剂厂);碳酸钠AR.

1.2 PCE的合成

* 1997-06-04 收稿,1997-12-05 修稿;国家自然科学基金资助课题



在一个装有机机械搅拌、通气装置和温度计的三口烧瓶中,在 50mL NMP 溶剂中,分别加入 3mL 水、2,6-二氟苯甲腈 7.0946g (0.051mol)、25mL 甲苯、间苯二酚 5.506g (0.05mol)、碳酸钠 5.83g (0.055mol)。在氩气的氛围中,先在 90℃ 条件下保持 1h,再利用甲苯回流脱水 2h,蒸去甲苯后,再在 200℃ 左右进行高温聚合 3.5h,反应完毕把产物倒入甲醇溶液中分散沉淀,用捣碎机捣碎,静置,过滤得粗产品。得到的粗产品经丙酮和热水洗涤数遍,最后在 120℃ 的条件下烘干至恒重,得粉末状的高聚物。

1.3 PCE 性能测试

对数比浓粘度用乌氏粘度计进行测定,以 N-甲基吡咯烷酮作溶剂,溶液的浓度为 0.2g/dL,温度为 60℃,本文样品的对数比浓粘度为 1.26。

IR,用美国伯乐公司 FT-40 型红外分光光度计测定,KBr 压片法;DSC、TG 用日本 Shimadzu DT-40 型热分析仪,氮气保护,以 10℃/min 升温速度进行测定;WAXD,日本理学电机 D/MAX-3A 型自动 X-射线衍射仪,采用 Cu 靶,扫描范围:5~60°,扫描速度:2°/min,结晶度利用公式 $X_c = [A_c / (A_c + A_a)] \times 100\%$, A_c 为结晶衍射峰面积, A_a 为非结晶峰面积^[9]。

2 结果与讨论

2.1 聚合温度对合成 PCE 的影响

聚合温度对聚合物分子量的影响分析结果见图 1,在 200℃ 附近分子量有极大值。之前,聚合物分子量随聚合温度的升高而增大,而之后,则有所下降,这是由于反应受动力学因素的控制,温度升高可促使聚合速度加快。但温度过高,一方面,大量溶剂蒸发,聚合物凝固析出,阻碍分子量的进一步增大;另一方面,副反应加剧,阻碍分子的线性增长。

2.2 聚合物浓度对合成 PCE 的影响

在反应体系中,按照合成中单体比例不变,仅改变两种单体的量,假设单体在聚合过程中全部转为聚合物时,其在溶液中的浓度对合成的影响见图 2,结果表明,分子量随浓度的增大而增大,但当浓度超过 265g/L 时,分子量不是增大,而是略有降低。主要是由于

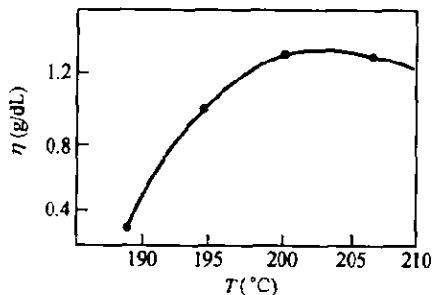


Fig. 1 Effect of temperature on inherent viscosity of polymer

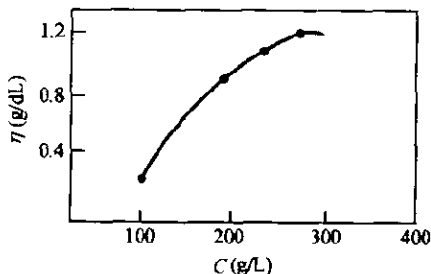


Fig. 2 Effect of polymer concentration on inherent viscosity of polymer

浓度过高,反应体系提前形成了胶体状物,不易搅拌均匀,亲核体与被亲核体之间接触受到影响而导致的,所以最佳浓度为 265g/L.

2.3 水对合成 PCE 的影响

在体系中,保持其它条件不变,加入少量水(间苯二酚重量 5%),分析结果与不加水体系对照,图 3 表明,两种体系分子量都随时间的增加而增大,而加水体系又比相同条件下不加水体系要高,说明加水可以促进分子量的提高.由于反应属亲核反应,受亲核离子的浓度影响,浓度愈大,反应愈快,愈易形成线性高聚物.而在非质子溶剂中,双酚形成酚钠盐较困难,因而提高聚合物的分子量也就较困难.

2.4 组成分析

图 4 为 PCE 高聚物(曲线 a)和单体 2,6-二氟苯甲腈(DFBN)的红外光谱曲线,通过比较,我们不难发现,在 3072cm^{-1} 处苯环 C—H 的伸缩振动吸收峰; 1606cm^{-1} 、 1573cm^{-1} 、 1453cm^{-1} 处苯核的伸缩振动吸收峰; 2231cm^{-1} 处 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 的伸缩振动吸收峰均存在,仅峰值发生了很小的位移,差异较大的是 DFBN 的 C—F 在 1203cm^{-1} 弱而尖的伸缩振动吸收峰被 C—O 在 1240cm^{-1} 处宽而强的伸缩振动吸收峰取代,表明聚合物是通过醚键构成的.

2.5 热性能研究

图 5 是 PCE 高聚物的 DSC 和 TG 测定结果,而 DSC 曲线则是由 PCE 高聚物经熔融后自然退火至室温样品所测,玻璃化转变温度 $T_g = 148.3^\circ\text{C}$, 熔融温度 $T_m = 335^\circ\text{C}$, 214.4°C 是样品的冷结晶峰,热分解温度

$T_d = 478^\circ\text{C}$ (失重 5%), 与 PEEK 的 $T_g(143^\circ\text{C})$ 、 $T_m(334^\circ\text{C})$ 相比略高,是一种良好的耐高温性能的热塑性树脂,同时,我们对 TG 曲线的分析可以看出,随着裂解温度的升高,失重越来越明显,在 $427\sim 482.5^\circ\text{C}$ 之间,失重达 17.1% 左右,之后,失重比较平缓,表明 PCE 逐渐分解.在整个失重过程中,即到 900°C 时,失重仅为 40% 左右,据文献[10~12]可知, PCE 在热裂解过程中,要经过若干反应使氰基相互交联,产生共轭反应,形成芳环结构,再经过高温裂解而生成气体小分子 NH_3 、 HCN 、 CH_4 等逸出;同时,一次分解残留物进一步经过聚合形成一种不易发生热氧化降解的 1,3,5-三嗪环杂环化合物,因它仅有三个可被取代的位置.

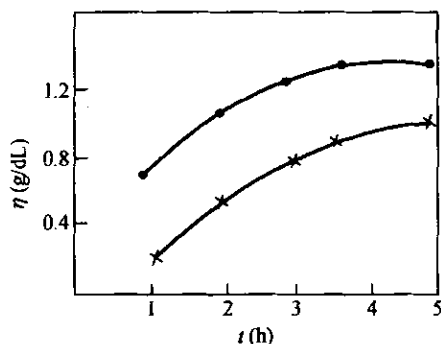


Fig. 3 Effect of time on inherent viscosity of polymer

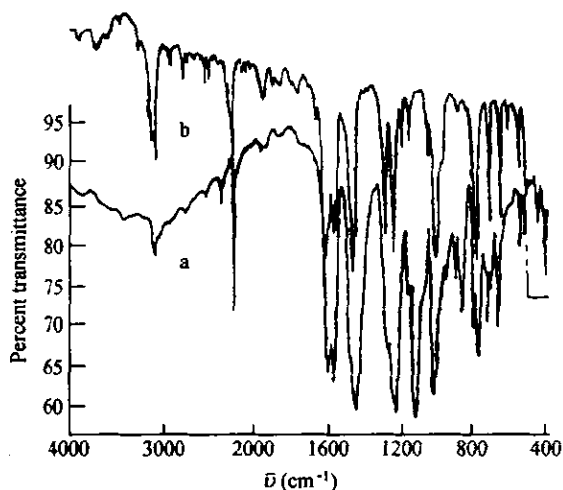


Fig. 4 IR spectra of PCE(a) and DFBN(b)

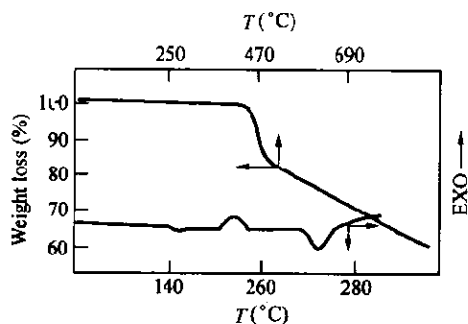


Fig. 5 DSC, TG patterns of PCE

2.6 PCE 的溶解性研究

表 1 是两种不同结构的双酚单体合成的聚芳醚腈(合成方法及介质均相同)的溶解性, RS-PCE 是由结构规整、体积较小的间苯二酚单体合成的聚芳醚腈; PP-PCE 是由结构不规整、体积庞大的酚酞单体与二氟苯甲腈合成的聚芳醚腈。从表中我们可以看出, RS-PCE 由于其结构的规整性, 除少数在加热的条件下能溶外, 对多数常见的有机溶剂是不溶的; 而 PP-PCE 与 RS-PCE 相比, 则能溶于部分极性有机溶剂, 说明改变双酚单体的结构对聚芳醚腈的溶解性有较大的影响, 同时也说明间苯二酚聚芳醚腈的耐化学试剂性能较好, 在耐溶剂材料的应用方面是十分有益的。

Table 1 The Solubility of PCE

Polymer	NMP	DMSO	THF	DMF	CHCl ₃	C ₂ Cl ₄ :C ₆ H ₅ OH 1:1
RS-PCE	+	-	-	-	-	-
PP-PCE	++	++	++	++	++	++

Polymer	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₆ H ₅ CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$	C ₆ H ₆	CH ₂ Cl ₂
RS-PCE	-	-	-	-	-	-
PP-PCE	-	-	-	-	-	-

+ + good soluble, + dissoluble, - undissoluble

2.7 PCE 的晶体结构研究

用 PCE 的粉末进行 WAXD 测试, 见图 6。从它的衍射峰我们可以看出, PCE 是一种半结晶型高聚物。我们对衍射峰进行积分处理, PCE 粉末样品的结晶度是 30.7%。

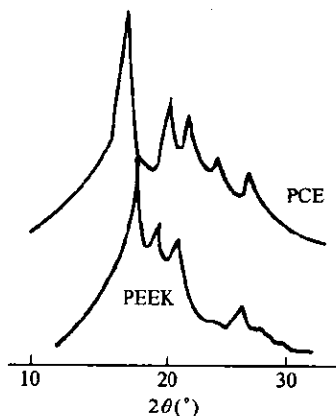


Fig. 6 Resolution of WAXD curve for PCE

从文献[8]可知 PEEK 是正交晶系, PCE 2θ 角所对应的衍射峰与 PEEK 相似, 仅是增加了 2θ = 24.6° 的峰和 (110) 主峰较小偏移。我们认为可能是侧基 —C≡N 所引起而导致的, 这方面的细致工作有待于进一步进行。但我们认为 PCE 也属于正交晶系, 利用最小二乘法计算出 PCE 高聚物的晶胞参数列于表 2。

如果 PCE 与 PEEK 是同属于正交晶系, 那么它们的分子堆积方式是应该相似的, 仅是它们的重复单元不同, —C≡N 在 PCE 分子中是作为侧基出现, 而 PEEK 在分子的主链上则多一个苯醚键和一个羰基,

因而导致它们之间有着细微的差别.这两种高聚物均属线型高聚物,产生的差别仅是分子中键长、键角及诱导效应.已知 C—O 的键长是 0.136nm, C—C 键长为 0.147nm,

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{O}-\text{C} \end{array}$$

C—O—C 键角为 124° 、C—C—C 键角为 126° .事实上,表2数据表明,PEEK 的 c 轴比

Table 2 Data from wide-angle x-ray diffraction

Sample	$2\theta = (^\circ)$	Bragg spacing			Lattice parameter (nm)	Cell volume (nm ³)
		h	k	l		
PEEK	18.655	1	1	0	a = 0.7807	0.4675
	20.600	1	1	1		
	22.720	2	0	0	b = 0.6002	
	28.690	2	1	1	c = 0.9976	
PCE	16.70	1	1	0	a = 0.7933	0.4466
	20.20	1	1	1		
	22.40	2	0	0	b = 0.6956	
	24.60	1	1	2		
	26.85	2	1	1	c = 0.8094	

PCE 要长,将近 0.20nm,很明显,这是由于 PEEK 分子链中羰基和苯环的影响而导致的. PCE 的 a、b 轴比 PEEK 长,是侧基 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 增加分子刚性引起的结果.再者 PEEK 的晶胞体积比 PCE 大.

REFERENCES

- 1 鈴木誠三. プテスチックス, 1990, 40(1): 19~26
- 2 Hilborn J, Labadie J W, Hedrick J L. Proc Mater Sci Eng, 1989, 60: 522~531
- 3 White D M, Talekoshi T, Williams F J, et al. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1981, 19: 1635~1644
- 4 Murakami T, Tomura T, Nagatoshi K. Japan Plastics, 1991, 42(3): 26~35
- 5 Zhang Lianlai(张连来), Gu Yi(顾宜), Jiang Luxia(江璐霞), et al. Symposium of Chinese Materials Research Society Abstract(中国材料研讨会论文摘要集). Beijing(北京), 1994. 152~153
- 6 Zhang Lianlai(张连来). Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1997, (1): 98~102
- 7 Kokai, Tokkyo, Koho, et al. JP 03, 281, 530. 1991-12-05
- 8 Cebe Peggy. J Appl Polym Sci, 1987, 34: 2273~2283
- 9 Wang Shoutai(王寿泰), Sun Junchao(孙俊超), Zhao Xiangzhen(赵祥臻), et al. Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1997, (1): 61~64
- 10 Xie Demin(谢德民), Wang Rongshun(王荣顺), Shi Zhongliang(石中亮), et al. Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1995, (5): 123~125
- 11 Grassie N, Meguchan R. Eur Polym J, 1972, 8: 257~266
- 12 Cook A H, Jones D G. J Chem Soc, 1941: 278~289

STUDIES ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLY(CYANOARYLETHER)

LIAO Weilin, ZHANG Jiali, CUI Guodi, WANG Sheng

(*Department of Chemistry, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027*)

Abstract The poly(cyanoarylether) was a new thermoplast being used as the basis of resin and engineering material in high property composite material. It exhibited high temperature stability, and resistance to radiation and to solvent attack. Crystalline poly(cyanoarylether) could be prepared by the polycondensation of 2, 6-difluorobenzonitrile with resorcinol at 200°C in N-methylpyrrolidone (with less water) in the presence of sodium carbonate. The reaction was affected by some conditions like temperature, polymer concentration and reaction time. A reaction temperature of at least 200°C was necessary to attain high molecular weight polymer. Less water that was added in reaction mixture could improve reaction rate, and enhance molecular weight of the polymer. Spectral data indicated that the polymer had the structure of a poly(meta-phenylene ether) with pendent nitrile. The glass transition temperature and the melting temperature of the polymer were examined to be 148°C and 335°C by turn. A cool crystalline exothermal peak appeared at 214.4°C. The decomposition temperature (loss weight 5%) and all weight loss by 900°C of polymer were speculated from TG curve. The results showed the polymer had a fire-resistance and aging resistance properties. The glass temperature and the melting temperature of the polymer were almost the same as the poly(ether ether ketone) (PEEK). The crystalline behaviour of the polymer was studied by X-ray diffraction method. The degree of crystallization was 30.7%. The polymer had five evident diffraction peak, which indicated the polymer had better crystalline behaviour. The poly(cyanoarylether) exhibited also excellent solvent resistance compared with the corresponding phenolphthalein polymer. This showed the molecular structure would affect on the solubility of the polymers. The crystal structure of the polymer was discussed by comparing with that of the poly(ether ether ketone). The poly(cyanoarylether) was the same as poly(ether ether ketone) to be attributed to orthorhombic system. The space unit parameter were computed.

Key words Polycondensation, Poly(cyanoarylether), Thermal properties, Crystalline behaviour