

## 含二氮杂萘酮结构聚醚酮酮的合成及表征\*

刘彦军 蹇锡高\*\* 刘圣军 张 军 王植源

(大连理工大学化工学院高分子材料系 大连 116012) (加拿大卡尔顿大学化学系 加拿大)

**摘 要** 以1,4-二(4-氯代苯甲酰基)苯与4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮单体经亲核取代反应,合成了含二氮杂萘酮结构聚醚酮酮聚合物.用FT-IR、<sup>1</sup>H-NMR、DSC、TGA、X-射线衍射等方法对聚合物进行了表征,研究了聚合物的溶解性能.结果表明,该聚合物是一种具有高热稳定性的可溶性无规聚合物.

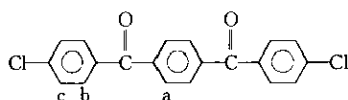
**关键词** 工程塑料,聚芳醚酮,杂环聚合物,合成

聚芳醚酮是一种新型热塑性耐热高分子材料,具有优异的力学性能、电性能、抗辐射性能等,特别适合作高性能复合材料的树脂基体和超级工程塑料,具有良好的应用前景,近十几年得到较快发展.目前经亲核取代反应路线合成聚芳醚酮主要采用活性氟代芳酮4,4'-二氟二苯酮单体为原料,致使聚芳醚酮价格昂贵.1985年,Hergenrother等人报道采用活性氯代芳酮1,4-二(4-氯代苯甲酰基)苯单体与双酚单体经亲核取代反应,合成了一系列高分子量聚芳醚酮<sup>[1]</sup>.以活性氯代芳酮代替氟代芳酮合成聚芳醚酮,对于降低材料成本,开拓应用领域具有重要意义,但这方面的研究进展较缓慢,文献报道为数不多<sup>[2~4]</sup>,主要是活性氯代芳酮较氟代芳酮活性低,不易得到高分子量聚合物.本文采用1,4-二(4-氯代苯甲酰基)苯与4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮进行缩聚反应,合成了一种线型高分子量含氮杂环聚醚酮酮聚合物PPEKK,其特性粘度 $\eta_{inh}$ 大于0.6,并对PPEKK进行了表征,实验表明,1,4-二(4-氯代苯甲酰基)苯具有较好的反应活性.

## 1 实验部分

### 1.1 单体的制备

1,4-二(4-氯代苯甲酰基)苯[BCBB]:本实验室合成<sup>[5]</sup>,其熔点 m. p.: 257~258℃.

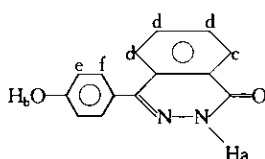


BCBB 红外光谱及氢核磁共振谱数据如下:

FT-IR: 1668cm<sup>-1</sup> (s, C=O), 1094.3cm<sup>-1</sup> (s, C—Cl), 1589.4, 1484, 1399cm<sup>-1</sup> (s, Ar—H), 845.3cm<sup>-1</sup> (ms, Ar-1, 4). <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.86 (H<sub>a</sub>, 单峰),  $\delta$  = 7.85, 7.74 (H<sub>b</sub>, 双峰, J = 9.0Hz),  $\delta$  = 7.55, 7.44 (H<sub>c</sub>, 双峰, J = 9.0Hz).

4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮[DHPZ]:本实验室合成<sup>[6]</sup>.

\* 1997-11-15 收稿, 1998-03-23 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 59473019); \*\* 通讯联系人



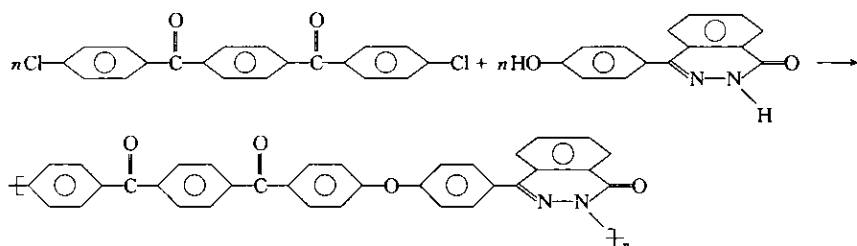
DHPZ 红外光谱及氢核磁共振谱数据如下:

FT-IR:  $3200\text{cm}^{-1}$  (s, OH),  $1642.1\text{cm}^{-1}$  (s, C=O),  $1614.8\text{cm}^{-1}$  (s),  $1591.2\text{cm}^{-1}$  (s),  $1521.0\text{cm}^{-1}$  (ms),  $1445.1\text{cm}^{-1}$  (ms),  $1358.9\text{cm}^{-1}$  (s),  $1274.5\text{cm}^{-1}$  (s),  $1232.8\text{cm}^{-1}$  (s),  $1218.7\text{cm}^{-1}$  (s),  $1174.1\text{cm}^{-1}$  (ms),  $851.8\text{cm}^{-1}$  (m),  $841.5\text{cm}^{-1}$  (ms),  $797.6\text{cm}^{-1}$  (m).

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 12.55$  ( $\text{H}_a$ , 单峰),  $\delta = 9.58$  ( $\text{H}_b$ , 单峰),  $\delta = 8.32$  ( $\text{H}_c$ , 多重峰),  $\delta = 7.80$  ( $\text{H}_d$ , 多重峰),  $\delta = 7.32, 7.41$  ( $\text{H}_e$ , 双峰,  $J = 8.1\text{Hz}$ ),  $\delta = 6.88, 6.97$  ( $\text{H}_f$ , 双峰,  $J = 8.1\text{Hz}$ ).  
峰高比  $\text{H}_a:\text{H}_b:\text{H}_c:\text{H}_d:\text{H}_e:\text{H}_f = 1:1:1:3:2:2$

## 1.2 聚合物的制备<sup>[7,8]</sup>

缩聚反应按下式进行:



在高沸点非质子极性溶剂中氮气保护下及碳酸盐催化剂存在下,等摩尔量 1,4-二(4-氯代苯甲酰基)苯与 4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮进行缩聚反应,当反应到所需粘度时停止反应,反应溶液经沉降、洗涤、精制,得淡黄色絮状聚合物,其特性粘度  $\eta_{\text{inh}} > 0.6$ .

## 1.3 聚合物结构表征

1.3.1 特性粘度 称取 0.125g 样品,配成 25mL 0.5% 氯仿溶液于  $25^\circ\text{C}$  下乌式粘度计中四点法测定.

1.3.2 红外光谱 在 PERKIN-ELMER 1600 型傅立叶变换红外光谱仪上采用 KBr 压片法测定.

1.3.3 氢核磁共振谱 在 Varian Gemini 200 型核磁共振仪上,  $\text{CDCl}_3$  为溶剂, TMS 为内标测定.

1.3.4 X-射线衍射分析 在日本 XD-3A 型 X-射线衍射仪上测定, X 光源为  $\text{Cu K}_\alpha$  射线,扫描  $2\theta$  角范围  $4-40^\circ$ .

1.3.5 DSC 分析 在美国 Du Pont 2000 型 DSC 分析仪上测定.

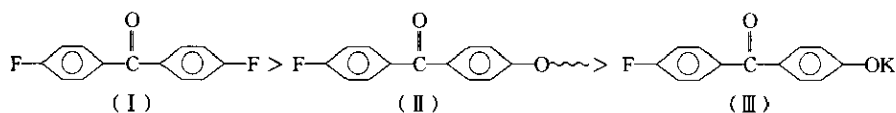
1.3.6 TGA 分析 在 Seiko TG/DTA 220 型分析仪上测定.

## 2 结果与讨论

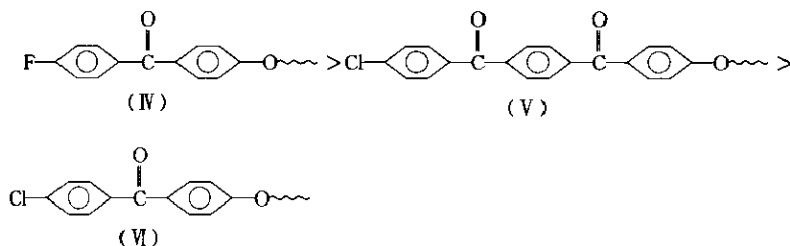
### 2.1 1,4-二(4-氯代苯甲酰基)苯的活性

聚芳醚酮合成过程中,氯代芳酮 4,4'-二氯二苯酮活性很低,通常难于得到高分子量聚合物<sup>[9,10]</sup>,而 1,4-二(4-氯代苯甲酰基)苯表现出更高的活性.考察不同卤代芳酮反应活

性时我们发现,影响卤代芳酮活性有两个主要因素,一是单体自身的分子结构,二是缩聚过程中中间体的结构.对二氟二苯酮单体进行缩聚反应动力学的研究表明<sup>[11]</sup>,缩聚各时期芳环上卤素发生亲核取代反应的活性不同,存在下列顺序:



(II)为缩聚反应中间体,可以看出,卤素远端对位基团推电子能力强弱对卤素活性有明显影响,推电子能力越强,活性越低.这种远程效应也被 Hergenrother 所证实<sup>[12]</sup>,当远端基团处于间位时远程效应减弱.由于远程效应,反应开始后,反应单体(I)活性低于中间体(II)活性,中间体(II)活性的高低,最终决定了整个缩聚反应速度的快慢.比较 4,4'-二氟二苯酮,4,4'-二氯二苯酮及 1,4-二(4-氯代苯甲酰基)苯单体缩聚中间体时不难发现存在活性差异:



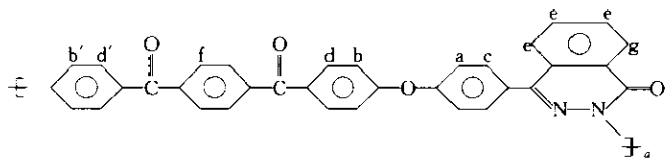
因此在卤素电负性及远端效应的共同作用下, 1, 4-二(4-氯代苯甲酰基)苯活性虽较二氟二苯酮低, 但高于二氯二苯酮, 仍具有较好的反应活性, 并在实验中得到进一步证实。

## 2.2 聚合物的红外光谱分析

图1为PPEKK红外光谱,红外光谱测定表明,羰基特征吸收峰  $1668.1\text{cm}^{-1}$ , 苯环骨架振动吸收峰  $1592.6\text{cm}^{-1}$ 、 $1496.7\text{cm}^{-1}$ 、 $1412.3\text{cm}^{-1}$ , 苯环对位二取代 C—H 振动吸收峰  $845.9\text{cm}^{-1}$ , 同单体 BCBB 红外光谱数据比较, 聚合物  $1094\text{cm}^{-1}$  处 C—Cl 振动吸收峰变得非常弱,  $1240.9\text{cm}^{-1}$  处出现 C—O 键强吸收振动峰, 表明发生了亲核取代反应, 生成了醚键结构。

### 2.3 聚合物氢核磁共振分析

图2为PPEKK  $^1\text{H}$ -NMR谱,经对各氢原子化学位移的粗略计算,各峰位归属如下:

$$\delta = 7.1905, 7.1484 (\text{H}_a, \text{双峰}, J = 8.42\text{Hz}); \delta = 7.2964, 7.2550 (\text{H}_b, \text{H}_b', \text{双峰}, J = 8.28\text{Hz}); \delta = 7.7386, 7.6965 (\text{H}_c, \text{双峰}, J = 8.42\text{Hz}); \delta = 7.8965, 7.8550 (\text{H}_d, \text{H}_d', \text{双峰}, J = 8.28\text{Hz}); \delta = 7.8811 \sim 7.9818 (\text{H}_e, \text{多重峰}); \delta = 7.9818 (\text{H}_f, \text{单峰}), \delta = 8.64 (\text{H}_g, \text{单峰}).$$


## 2.4 聚合物的热分析

图 3 和图 4 分别为聚合物 DSC 及 TGA 曲线,由图中得到 PPEKK 的玻璃化转变温度

$T_g = 245.6^\circ\text{C}$ , 5% 热失重温度  $507^\circ\text{C}$ . 热分析表明, PPEKK 具有良好的耐热性.

## 2.5 聚合物的广角 X-射线衍射分析

聚合物的广角 X-射线衍射分析表明无明显的结晶衍射峰, PPEKK 为无定型聚合物.

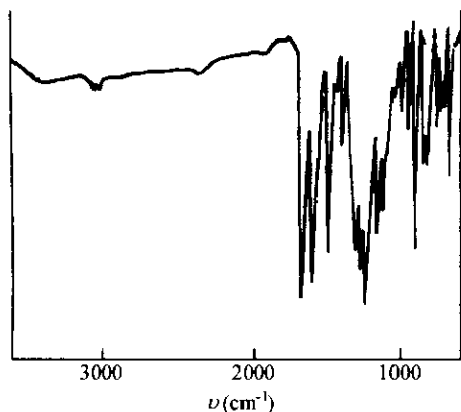


Fig. 1 FT-IR spectrum of PPEKK

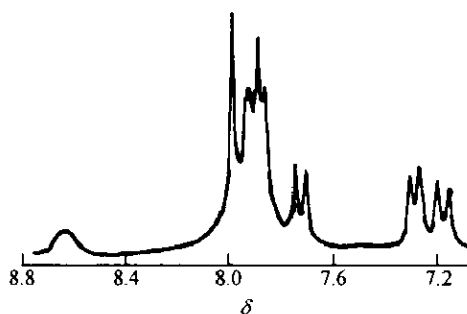


Fig. 2  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of PPEKK

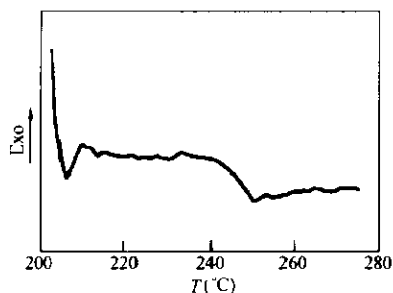


Fig. 3 DSC curve of PPEKK

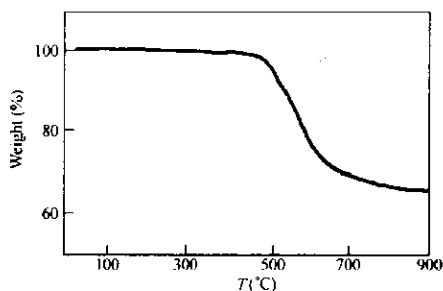


Fig. 4 TGA curve of PPEKK

## 2.6 聚合物的成膜性

聚合物溶于氯仿中配成 8% ~ 10% 的溶液, 于玻璃板上室温放置, 经真空干燥, 聚合物形成的膜呈浅黄色透明状, 具有良好的韧性和强度, PPEKK 表现出良好的成膜性.

## 2.7 聚合物的溶解性

室温下, 我们考察了 PPEKK 于非质子溶剂中的溶解性能, 其实验结果列于表 1 中.

Table 1 Solubilities of PPEKK\*

| Solvent    | DMAc | $\text{CHCl}_3$ | DMF | DMSO | Pyridine | NMP | NB | TCE | THF | O-DCB |
|------------|------|-----------------|-----|------|----------|-----|----|-----|-----|-------|
| Solubility | ±    | +               | ±   | -    | +        | +   | +  | +   | ±   | -     |

\* Key: + fully soluble; ± partially soluble; - insoluble

从表 1 中可见, PPEKK 可溶于多种非质子极性溶剂.

PPEKK 为无定型聚合物, 分子主链结构不对称, 主链中存在极性基团, 聚合物表现出较好的溶解性能, 可望成为耐热高性能分离膜、特种涂料及浸渍漆理想材料.

## REFERENCES

- 1 Hegenrother P M, Jenson B J Polym Prepr, 1985, 26:174~175
- 2 Percec V, Clough R S, Rinaldi P L, Litman V E. Macromolecules, 1994, 27:1535~1547
- 3 Bhatnagar A, Mani R S, King B, Mohanty D K. Polymer, 1994, 35(5):1111~1114
- 4 Main R S, Zimmerman B, Bhatnagar A, Mohanty D K. Polymer, 1993, 34(1):171~181
- 5 Hegenrother P M, Jenson B J, Havens S J Polymer, 1988, 29:358~369
- 6 Berard N, Hay A S Polym Prepr, 1993, 34(1):148~149
- 7 Meng Yuezhong(孟跃中), Jian Xigao(蹇锡高), Zheng Haibin(郑海滨). Polymeric Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程), 1994, 10(2):22~25
- 8 Yashida S, Hay A S. Macromolecules, 1995, 28:2579~2581
- 9 Jennings B E, Jones M E B, Rose J B. J Polym Sci, Part C, 1967, 16:715~724
- 10 Rose J B. Chem Ind, 1968, 15:461~463
- 11 Newton A B, Rose J B. Polymer, 1972, 13:46~51
- 12 Hegenrother P M, Jenson B J, Havens S J. Polym Prepr, 1984, 25:19~20
- 13 Meng Yuezhong(孟跃中) Ph D thesis, Dalian University of Technology(大连理工大学博士论文), 1995
- 14 Wang Y F, Paventi M, Chan K P, Hay A S. J Polym Sci, Part A, 1996, 34:2135~2148

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION  
OF POLY(ETHER KETONE KETONE) CONTAINING  
THE PHTHALAZINONE MOIETY**

LIU Yanjun, JIAN Xigao, LIU Shengjun, ZHANG Jun

(Department of Polymer Science, College of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

WANG Zhiyuan

(Ottawa-Carleton Chemistry Institute, Department of Chemistry, Carleton University, Ottawa, Canada)

**Abstract** A novel poly(ether ketone ketone) containing the phthalazinone moiety (PPEKK) was prepared by the nucleophilic displacement reaction of 4-(4-hydroxyphenyl) (2H) phthalazin-1-one with bis-1, 4-(4-chlorobenzoyl)benzene. The polymer was studied by FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, DSC, TGA, X-ray diffraction. It has been proved that PPEKK was a amorphous plastics with high glass transition temperature ( $T_g = 245.6^\circ\text{C}$ ) and good thermal stability, It was soluble in some solvents.

**Key words** Engineering plastics, Poly(aryl ether ketone), Heterocyclic polymer, Synthesis