

·研究简报·

反应型共聚酯酮酮及其关环产物的合成与表征*

高 燕 蹇锡高** 宣英男 徐志勇 尚 蕾 崔宇辉

(大连理工大学高分子材料系 大连 116012)

关键词 共聚酯酮酮, 合成, 反应型, 关环反应

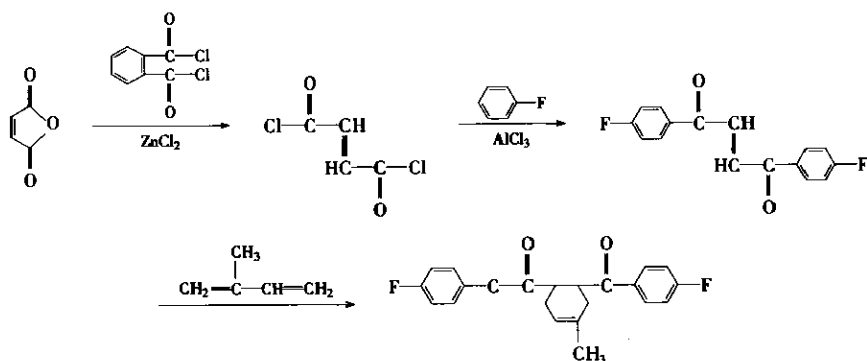
自从80年代初英国ICI公司^[1]将以4,4'-二氟二苯酮和氢醌为单体经溶液亲核取代反应合成的聚醚醚酮(PEEK)投放市场以来,聚芳醚酮作为一类新型耐热高分子材料备受瞩目.由于这类材料具有优异的绝缘性、良好的机械性能、自熄性以及高的耐辐射性等,在微电子和航天航空等高科技领域中广泛应用.为了克服已工业化品种因为高的结晶性带来的难溶解、难熔融、难加工的缺点,90年代人们将目光投向合成无定形、可溶解的新型聚芳醚酮,比较成功的方法有^[2-7]:(1)在分子主链中引入柔性基团;(2)采用不对称单体以减小聚合物的结晶性;(3)在分子主链上引入大的侧基;(4)形成非共平面结构以破坏分子间规整堆积等.近年来,为了开拓更广阔的聚芳醚酮应用领域,世界各国科技人员又开始探索研制反应型或官能化聚芳醚酮,一种方法是将聚芳醚酮进行官

能化,另一种方法是利用官能化的单体聚合合成聚芳醚酮^[8-10].我们曾以通讯的形式报道了以4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮和4,5-二(4-氟苯甲酰)-1-甲基环己烯为单体合成反应型聚醚酮酮的研究结果^[11].

本文在上述结果基础上,采用2,2-*p*-二羟基苯基异丙烷和4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮^[12]与最近研制的官能化不对称二卤酮4,5-二(4-氟苯甲酰)-1-甲基环己烯为单体进行溶液亲核取代聚合反应,制备含不对称结构单元和双键的新型可溶解、反应型共聚聚醚酮酮,并进一步与肼进行关环反应合成了另一种反应型聚合物.

1 原料

4,5-二(4-氟苯甲酰)-1-甲基环己烯(DFKK)制备方法如下式:



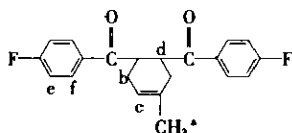
将98 g(1 mol)马来酸酐、230 g(1.13 mol)邻苯二甲酰氯和2 g无水ZnCl₂混合,用油浴加热至130~135℃,反应2 h后减压蒸馏,收集60~85℃/1.7×10³~1.8×10³ Pa馏分.该馏分再次减压蒸馏收集60~64℃/1.7×10³ Pa馏分,得到反丁烯二酰氯,收率87%~90%.

将500 mL CS₂、86.8 g(0.65 mol)无水AlCl₃和

48.83 mL(0.52 mol)氟苯依次加入装有搅拌器、温度计、冷凝器和尾气接收器的1 L三口烧瓶中,在N₂保护下加热搅拌至轻微回流,于15~20 min内滴加入28.2 mL(0.26 mol)反丁烯二酰氯,回流18 h,得到的暗橘红色混合液,将反应液倾倒入15 mL浓盐酸和1 kg冰中解络,过滤并以少量乙醇冲洗固体,用甲苯重结晶得浅黄色针状晶体7,2-

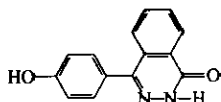
二(4-氟苯甲酰基)乙烯, 收率 96%. 熔点 115℃.

将 136 g (0.5 mol) 7,2-二(4-氟苯甲酰基)乙烯和 400 mL 苯加入三口烧瓶中, 分数次加入 177 g (2.6 mol) 异戊二烯, 加热至回流. 当反应液由黄色变成无色时停止反应, 静置, 室温冷却过滤, 用正丁醇精制, 得到白色针状晶体 DFKK, 收率 96%. 熔点 115 ~ 116℃, 结构如下:



DFKK 红外光谱部分峰及氢核磁共振谱数据为: FT-IR: 1680 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 1230 cm^{-1} ($\text{C}-\text{F}$), 1600 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), 1580 cm^{-1} , 1462 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} , (Ar 骨架). $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.71$ (H_c , s), $\delta = 1.95 \sim 2.58$ (H_b , m), $\delta = 3.95 \sim 4.15$ (H_e , m), $\delta = 5.48 \sim 5.52$ (H_d , m), $\delta = 7.03 \sim 7.26$ (H_f 和 H_g , m).

4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮 (DHPZ): 自制^[12], 结构如下:



DHPZ 红外光谱部分峰及氢核磁共振谱数据为: FT-IR: 3235 cm^{-1} , 3230 cm^{-1} ($\text{O}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$), 1640 cm^{-1} ($-\text{CO}-\text{N}-$), 1274 cm^{-1} ($\text{C}-\text{N}$), 1600 cm^{-1} , 1444 cm^{-1} , 1357 cm^{-1} , (Ar 骨架及 Ar-H). $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 12.6$ ($\text{N}-\text{H}$, s), 9.55 ($\text{O}-\text{H}$, s), $6.7 \sim 8.5$ (Ar-H, m).

环丁砜为减压精馏精制. 碳酸钾、氯苯均为 AR 级. 2,2-*p*-二羟基苯基异丙烷 (BPA) 为分析级.

2 聚醚酮酮 (NPEKK)

以 DHPZ、BPA 和 DFKK 共聚为例. 在装有搅

拌器、导气管、冷凝分水器的 100 mL 三口烧瓶中依次加入 3.404 g (0.01 mol) DFKK、1.191 g (0.005 mol) DHPZ、1.147 g (0.005 mol) BPA、1.930 g (0.014 mol) K_2CO_3 、18.2 mL 环丁砜 45.5 mL 氯苯. 在氮气氛围下加热到 150 ~ 160℃ 成盐脱水, 再升温至 200℃ 下聚合, 待体系粘度不再明显增加停止反应, 用氯仿稀释反应液, 过滤并沉析在乙醇中. 洗涤并干燥得到白色纤维状产物.

3 关环反应产物 (CNPEKK)

以 DHPZ、BPA 和 DFKK 共聚产物与肼关环为例: 在装有搅拌器、温度计、冷凝器的 100 mL 三口烧瓶中加入 3 g 聚醚酮酮, 20 mL 环丁砜和 10 mL 氯苯, 加热到 100℃ 使聚合物全部溶解, 在搅拌状态下逐滴加入 10 mL 50% 水和肼, 并继续回流 8 h, 减压蒸馏除去氯苯, 于热水中沉降, 并用热水反复煮洗多次, 干燥得到黄色短纤维状 CNPEKK.

4 测试

准确称取 0.125 g 聚合物, 以氯仿为溶剂配制 25 mL 溶液, 在 25℃ 下用乌氏粘度计测定聚合物的特性粘度 ($[\eta]$).

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

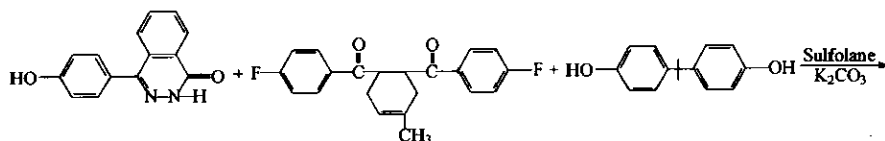
在日本 JEOL FX-90Q 核磁仪上用 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 为内标, 用氘代二甲基亚砜或氘代氯仿为溶剂测定 $^1\text{H-NMR}$.

在空气氛围中, 用 Seiko TGA/DTA220 型分析仪测定玻璃化转变温度 (T_g) 和热失重, 升温速度 10 K/min.

在日本导津 AG-2000 型万能拉力机上测定拉伸性能, 拉伸速度 10 K/min.

5 新型聚醚酮酮合成及结构性能

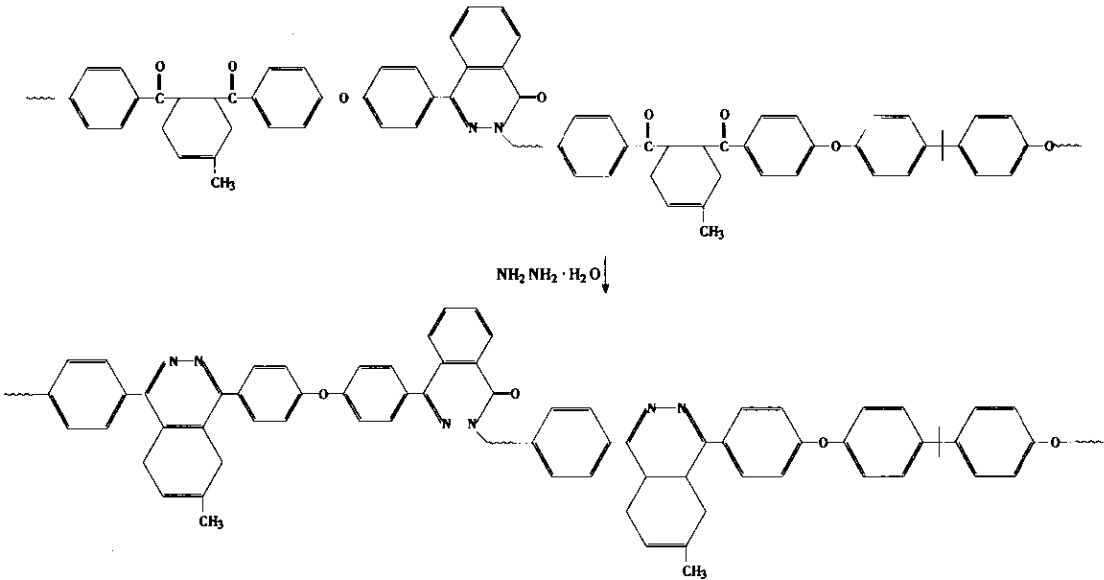
DHPZ、BPA 和 DFKK 通过缩聚反应合成共聚醚酮酮可以用下式表示:



有一定的拉伸强度,但是共聚物的拉伸性能更优于均聚物的拉伸性能。

Table 4 Tensile properties of poly(ether ketone ketone)s

BPA:DHPZ:DFKK(mol/mol)	100:0:100	50:50:100	0:100:100
[η] of polymer(dL/g)	0.596	0.493	0.211
Tensile strength(MPa)	51.7	75.4	Brittle
Elongation at rupture(%)	5.39	11.5	—



将关环前后的产物进行红外表征,聚醚酮酮的红外谱图中在 1670 cm⁻¹ 波数处出现羰基特征吸收峰,而在关环产物的红外谱图中该峰消失,说明关环反应进行得比较顺利,同时,关环反应没有影响聚合物的反应特性,双键保留在聚合物分子链中,可以进一步进行官能化.除了聚合物关环反应前后的结构,我们还考察了关环后聚合物溶解性及拉伸性能好的两种聚醚酮酮热性能的变化,结构分别列于表5和表6.比较表2和表5数据可见,

Table 5 Solubility of ring-closing product of poly(ether ketone ketone)s*

Solvent	CNPEKK with BPA:DHPZ:DFKK(mol/mol)		
	100:0:100	50:50:100	0:100:100
N,N-Dimethylacetamide	+	+	+
Chloroform	+	+	+
N,N-Dimethylformamide	+	+	+
Dimethylsulfoxide	—	—	—
N-Methyl-2-pyrrolidone	+	+	+
Tetrachloroethane	+	+	+
Tetrahydrofuran	+	+	—
o-Dichlorobenzene	+	+	—
Pyridine	+	+	+

* + Soluble; + - Partially soluble; - Insoluble

6 关环反应及产物结构性能

由 DFKE 作为亲电单体聚合得到的新型聚醚酮酮及共聚物由于结构中含有相邻的羰基,提供了进一步与肼进行关环反应的可能,我们在实验部分所述条件下按下式将聚醚酮酮进行了关环反应:

关环前后聚合物溶解性能发生了较大变化,关环后聚合物在一些有机溶剂中的溶解性能变差是由于高分子链的极性及刚性发生了变化,关环前可旋转的、极性的羰基关环后变成了刚性的、非极性的二氮杂环。

Table 6 Thermal properties of ring-closing product of poly(ether ketone ketone)s

BPA:DHPZ:DFKK (mol/mol)	100:0:100	50:50:100
T _g (℃)	212	267
ΔT _g (℃)	30	59
5% Weight loss temperature (℃)	407	466
ΔT (℃)	Small	78

由表6可见,关环产物的热性能有大幅度提高.BPA与DFKE聚合得到的均聚聚醚酮酮关环产物的T_g是212℃,比关环前提高了30℃,共聚聚醚酮酮关环产物的T_g是267℃,比关环前提高了59℃,同时共聚聚醚酮酮关环产物的5%热失重温度也有大幅度提高,达到466℃,BPA与DFKE聚合得到的均聚聚醚酮酮关环后5%热失重温度提高不显著。

REFERENCES

- 1 Rose J B, Staniland P A. US Patent, 4320224. 1982-03-16
- 2 Carter K R, Furate P T F. *Macromolecules*, 1998, 31(1): 208 ~ 209
- 3 Liaw D J, Wang K L. *J Polym Sci, Part A: Chem*, 1996, 34(7): 1209 ~ 1217
- 4 Zolotukhin M G, Dosieret M, Fougner, C, Vil-lers D, Gileva N G, Fatykhov A A. *Polymer*, 1995, 36(18): 3575 ~ 3583
- 5 Wu C, Bo S, Siddiq M, Yang G, Chen T. *Macromolecules*, 1996, 29(8): 2989 ~ 2993
- 6 Gao Yan(高燕), Dai Ying(戴英), Jian Xigao(蹇锡高), Peng Shiming(彭世明), Xue Junmin(薛俊敏), Liu Shengjun(刘圣军). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (3): 271 ~ 274
- 7 Meng Y, Hlil A R, Hay A S. *J Polym Sci, Part A: Chem*, 1999, 37(11): 1781 ~ 1788
- 8 Wang F, Roovers J. *Macromolecules*, 1993, 26(20): 5295 ~ 5392
- 9 Parthiban A, LeGuen A, Klapper M. *Macromolecules*, 1997, 30(8): 2238 ~ 2243
- 10 Peng J(彭静), Jian X G(蹇锡高), Li Q(李琦), Xin X L(邓新绿), Gu B(顾彪). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (3): 354 ~ 357
- 11 Xuan Y N, Jian X G, Xu Z Y. *Chin Chem Lett*, 1999, 10(12): 1013
- 12 Jian Xigao(蹇锡高). CN Pat, ZL 93109179.9. 1993-07-26

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF REACTIVE COPOLY(ETHER KETONE KETONE) AND ITS CYCLIZING PRODUCT

GAO Yan, JIAN Xigao, XUAN Yingnan, XU Zhiyong, SHANG Lei, CUI Yuhui

(Department of Polymer Science and Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

Abstract A new copoly(ether ketone ketone) (NPEKK) has been synthesized from 4,5-bis(4-fluorobenzoyl)-1-methylcyclohexene, 4-(4-hydroxyphenyl)-2,3-phthalazin-1-one and 2,2-*p*-hydroxyphenyl-*iso*-propane via nucleophilic polycondensation reaction. The ring-closing reaction of NPEKK with hydrazine gives the cyclizing product CNPEKK. The new polymers have been studied with FT-IR, DSC and TGA. It has been proved that the synthesized poly(ether ketone ketone)s is very soluble in many organic solvents, thermal stable and have good tensile properties. While, CNPEKK is more stable, but less soluble.

Key words Copoly(ether ketone ketone), Synthesis, Reactive, Ring-closing reaction