

新型含环氧端基聚芳醚酮的合成及表征*

宣英男 蹇锡高** 田世哲

(大连理工大学化工学院高分子材料系 大连 116012)

摘 要 以4,4'-二氟二苯酮和4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮经亲核取代逐步聚合制得含二氮杂萘酮结构的聚芳醚酮低聚物,再与环氧氯丙烷反应制得了所需分子量的含环氧端基的聚芳醚酮(E-PPEK).用FT-IR和¹H-NMR表征了分子链结构,并测定了聚合物的玻璃化转变温度 T_g 和溶解性.

关键词 环氧端基,聚芳醚酮,合成

环氧树脂是最重要的热固性树脂之一,被广泛地用作结构型胶粘剂和纤维复合材料的基体树脂.树脂固化后脆性大,耐冲击性能差,常用增韧剂如活性液体橡胶进行改性^[1],但随之会降低环氧树脂的耐热性和耐介质性能.近年来用高性能热塑性塑料增韧环氧树脂是研究热点之一.这是因为高性能热塑性树脂可以保持基体树脂的力学性能和热性能.最早应用的是聚砜^[2].最近有研究报道聚芳醚酮^[3]、聚醚酰亚胺^[4]、聚酯^[5]及高分子液晶^[6]也已被用于改性环氧树脂.由于改性固化后的树脂两相相容性欠佳,而使界面作用力较弱,导致改性效果不佳^[7].末端官能化的聚砜改性效果明显优于聚砜. Hedrick 用酚羟基封端的聚砜改性双酚 A 型环氧树脂,其断裂韧性提高了一倍^[8].氨基和羟基封端的 PES 用于改性环氧树脂也取得了良好的效果^[9,10].

含二氮杂萘酮结构的聚芳醚酮(PPEK)是本课题组“八·五”期间研制成功的一类新型聚芳醚酮,具有优异的耐热性、耐化学腐蚀性,优良的介

电性能和机械性能^[10].本文以此类聚芳醚酮为基础,成功地合成了一种分子链端含有环氧基团的聚芳醚酮,对其结构及性能进行了表征.

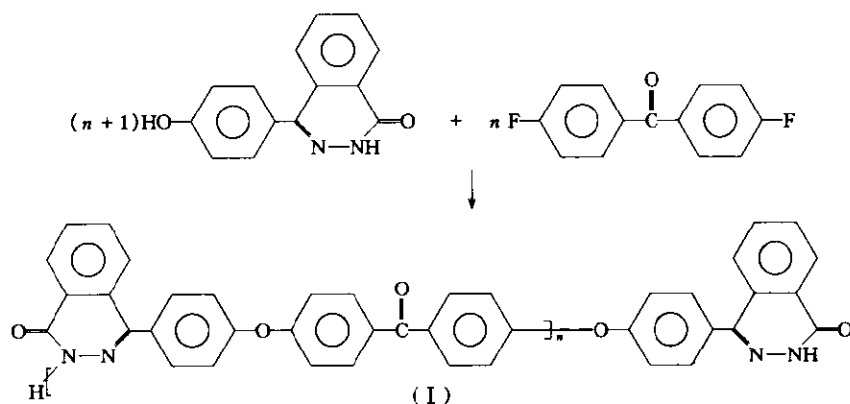
1 实验部分

1.1 主要试剂

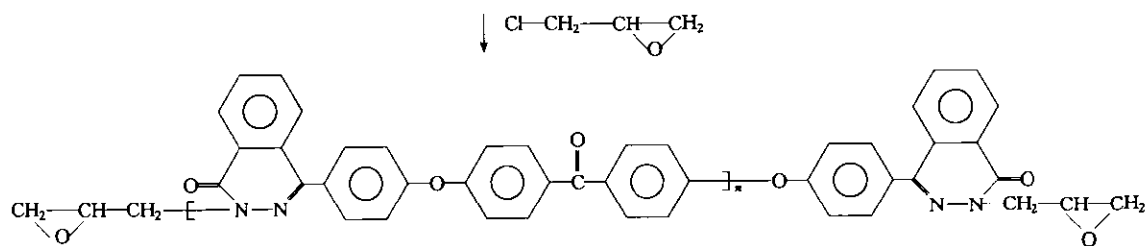
4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮(DHPZ),本实验室合成,纯度>99.9%;4,4'-二氟二苯酮(DFK),工业品,纯度>99%;环氧氯丙烷(ECH),分析纯.

1.2 E-PPEK 的合成

按合成 PPEK 方法^[11],将4,4'-二氟二苯酮与适当过量的4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮进行亲核取代逐步聚合,生成含二氮杂萘酮的聚芳醚酮低分子量预聚物(I),再与过量环氧氯丙烷在90~100℃反应8~12h,得到E-PPEK(II).产物经沉淀,过滤,精制,在80~100℃真空干燥至恒重,得到淡黄色粉末状树脂,产率>90%.



* 1999-03-15 收稿,1999-06-01 修稿;国家“九五”攻关项目(基金号 97-564-01-07)部分工作;** 通讯联系人



(II) E-PPEK

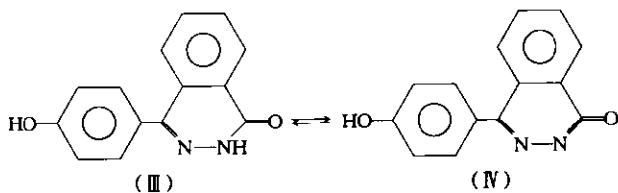
1.3 结构及性能测试

数均分子量 M_n 及环氧值 E 通过滴定法测定端基含量后算出, 滴定在高氯酸-溴化四乙胺体系中进行; 红外光谱用 Perking-Elmer 1600 型傅立叶变换红外光谱测定, KBr 压片; $^1\text{H-NMR}$ 用 Varian Gemini 200 型核磁共振仪测定, 溶剂 CDCl_3 , TMS 作内标; DSC 用 Du Pont 2000 型仪器测定, N_2 介质, 升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

2 结果与讨论

2.1 E-PPEK 的结构

4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮单体 (DHPZ) 是一种非对称的类双酚单体, 存在两种可能的异构体 (III) 和 (IV)^[12]:



陈连周等的研究表明^[13,14]: (1) 当其与 4,4'-二氯二苯酮或 4,4'-二氯二苯磺等活性双卤单体

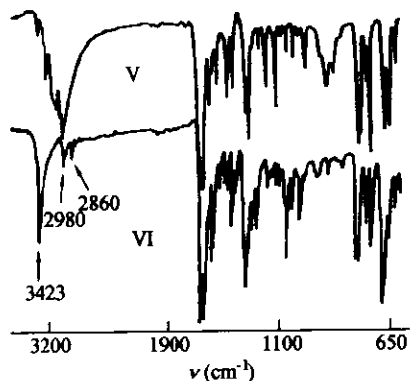
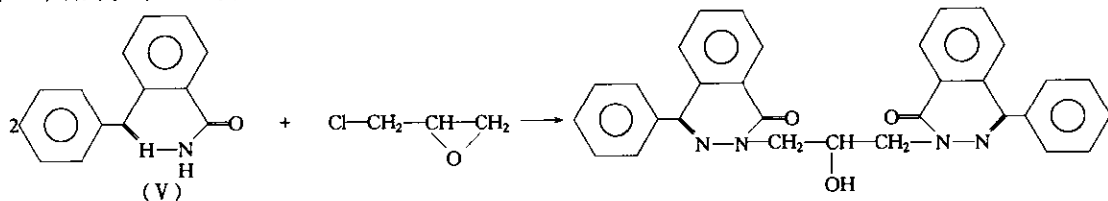


Fig. 1 FT-IR spectra of (V) and (VI)

进行溶液亲核取代逐步聚合时, 以结构 (III) 的形式进入聚合物链中, 制得含二氮杂萘酮结构的聚合物; (2) DHPZ 中 NH 的反应活性低于 OH 的活性; (3) DHPZ 与 2,6-二氯二苯腈等弱的双卤单体进行溶液亲核取代逐步聚合时不能得到高分子量的聚合物. 为了考察 DHPZ 单体与环氧氯丙烷进行反应的可能性, 本文中设计了下列模型反应. 首先合成了模型化合物 (V), 再将其与环氧氯丙烷反应合成了模型化合物 (VI).

图 1 和图 2 分别为模型化合物 (V) 和 (VI) 的 FT-IR 及 $^1\text{H-NMR}$ 图谱. 在化合物 (V) 红外光谱中 $3200\text{cm}^{-1} \sim 3300\text{cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰为 NH 的特征吸收峰, 而在化合物 (VI) 中该范围内的吸收峰消失, 在 3423cm^{-1} 处出现了 OH 的振动吸收峰, $2860 \sim 2980\text{cm}^{-1}$ 处出现了 CH_2 及 CH 的吸收峰. 在化合物 (V) 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱中, $\delta = 12.74$ 处的单峰为 NH 的共振峰, 在化合物 (VI) 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱中没有此峰, 而在 $\delta = 4.2 \sim 4.7$ 处出现了由 $\text{CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2$ 基团产生的共振峰. 这些都表明了 DHPZ 单体中 NH 可以与环氧氯丙烷中的环氧基团和 C—Cl 发生化学反应.

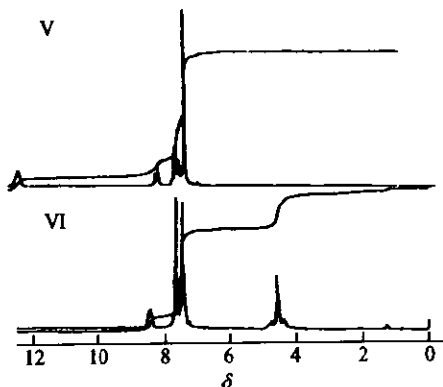
Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of (V) and (VI)

图3和图4为PPEK与E-PPEK试样的FT-IR及¹H-NMR图谱.与不含环氧端基的PPEK比较可以看出,E-PPEK保留了PPEK的一系列特征吸收峰.另一方面,红外谱图中2860~2980cm⁻¹

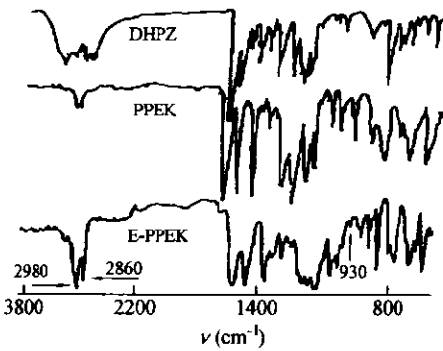


Fig. 3 FT-IR spectra of PPEK and E-PPEK

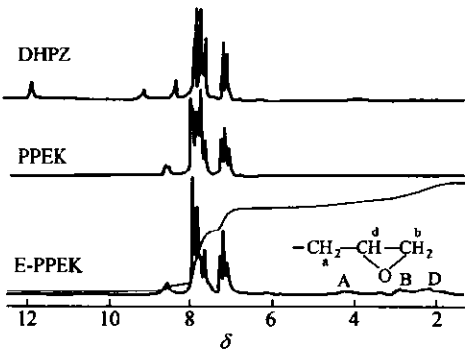


Fig. 4 ¹H-NMR spectra of PPEK and E-PPEK

吸收峰及930cm⁻¹吸收峰为CH及CH₂的吸收峰,¹H-NMR中A、B及D位的共振峰对应于缩水甘油醚基团中的CH及CH₂,这些表明环氧基团已引入E-PPEK分子链端.

2.2 E-PPEK 缩聚反应程度的估计和产物分子量的控制

由于反应过程中环氧氯丙烷与双酚的摩尔比为3:1,我们假定环氧氯丙烷仅以单官能团的单体与(I)进行反应且反应比较完全,那么E-PPEK分子量的大小主要取决于(I)的分子量,而(I)的分子量由双酚与双氯单体的摩尔比决定,根据理论计算,(I)的数均分子量M_n应为^[15]:

M_n = (DP) × M₀ + 过量组分单体的分子量

平均官能度: f_{平均} = ∑N_if_i / ∑N_i

DP = X_n/2, X_n = 2/(2 - Pf_{平均})

计算结果见表1.由表可看出,除试样4外,E-PPEK分子量的理论计算值与由端基滴定法测得的结果十分接近,说明上述假设是正确的.合成(I)的反应程度P值都大于0.95.试样4的分子量较理论值低,可能是由于反应时间不够所致.表1表明,控制反应单体DHPZ和DFK的配料比,可以制得所需分子量的带环氧端基的聚芳醚酮.

2.3 E-PPEK 的溶解性能

考察E-PPEK树脂室温下在非质子性溶剂中的溶解性,结果如表2所示.

Table 1 The synthetic results of E-PPEK

Sample	DHPZ/DFK	DHPZ/ECH	(I)M _n		(II)M _n		Real value	E*	T _g (℃)
			Theoretical	value	Theoretical	value			
			P = 0.95	P = 1.0	P = 1.0				
1	1:0.5	1:3	1370	1484	1598		1200	0.165	178
2	1:0.7	1:3	2147	2593	2707		2500	0.080	205
3	1:0.9	1:3	4396	8140	8254		4550	0.044	209
4	1:0.99	1:3	7831	83020	83134		20000	0.010	226

* Epoxy group mol content in 100g resin

Table 2 The solubility of PPEK and E-PPEK

Solvent	DMAc	CHCl ₃	DMF	DMSO	Pyridine	NMP	NB	TEC	THF	o-DCB
E-PPEK	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-
PPEK	+	+	±	+	+	+	+	+	±	-

+ Soluble; ± Partially soluble; - Insoluble

结果表明,低分子量环氧树脂与高分子量聚芳醚酮PPEK在有机溶剂中溶解性无明显差异,均能溶于N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、氯仿、吡啶、N-甲基吡咯烷酮、1,1',2,2'-四

氯乙烷、二甲基亚砷、二氯甲烷等溶剂,不溶于四氢呋喃、丙酮、环己酮、甲醇、乙醇、苯、甲苯、氯苯等溶剂.可看出E-PPEK在通用溶剂中有良好的溶解性,对进一步加工成型和应用是十分有利的.

REFERENCES

- 1 Yee A F, Pearson R A. *J Mater Sci*, 1986, 21: 2462~2467
- 2 Bucknall C B, Partridge K. *Polymer*, 1983, 24: 639~644
- 3 Jang B Z, Lian J Y, Hwang L R, Shih W K. *J Reinf Plast Comp*, 1989, 8: 312~333
- 4 Bucknall C B, Gilbert A H. *Polymer*, 1989, 30: 213~218
- 5 Iijima T, Tomoi M. *J Appl Polym Sci*, 1993, 43: 463~485
- 6 Carfagna C, Nicolais L. *J Appl Polym Sci*, 1992, 42: 1465~1474
- 7 Raghava R S. *J Polym Sci, Part B, Polym Phys Ed*, 1987, 25: 1017~1031
- 8 Hedrick J H, Yilgor I, Wilkens G L, McGrath J E. *Polym Bull*, 1985, 13: 201~208
- 9 Hedrick J H, Lewis D A, Ward T C, McGrath J E. *Polym Prepr Am Soc, Div Polym Chem*, 1988, 29(1): 363~370
- 10 Fu Z, Sun Y. *Polym Prepr Am Soc, Div Polym Chem*, 1985, 26(2): 293~299
- 11 Jian Xigao(蹇锡高). Chinese patent, ZL 9310917. 9. 1993
- 12 Paventi M, Chan K P, Hay A S. *J Mater Sci*, 1996, V31(2): 133~140
- 13 Chen Lianzhou(陈连周), Xuan Yingnan(宣英男), Jian Xigao(蹇锡高). Study of a Novel Poly(aryl ether ketone nitrile)'98 Conference of China Adhesive ('98 中国粘接学术研讨及产品展示会), Beijing(北京), 1998. 143~147
- 14 Chen Lianzhou(陈连周), Jian Xigao(蹇锡高), Zhu Xiuling(朱秀玲). *Polym J*, 1999, 31(4): 393~398
- 15 Ding Zeyang(丁泽杨). *Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 1987, 3(4): 80~82

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A NOVEL EPOXY-TERMINATED POLY(ARYL ETHER KETONE)

XUAN Yingna, JIAN Xigao, TIAN Shizhe

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

Abstract A novel epoxy-terminated polyaryletherketone (E-PPEK) was synthesized by the reaction of epichlorohydrin with PPEK oligomer prepared by nucleophilic substitution of 4,4'-difluorobenzophenone (DFK) with 4-(4-hydroxyphenyl)-2,3-phthalazine-1-one. E-PPEK samples were characterized by FT-IR and $^1\text{H-NMR}$ spectra, and their solubility was also determined.

Key words Epoxy-terminated, Poly(aryl ether ketone), Synthesis