

· 研究简报 ·

含不同取代基的 Cardo 聚芳醚酮

——合成与表征*

王忠刚 陈天禄 徐纪平

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

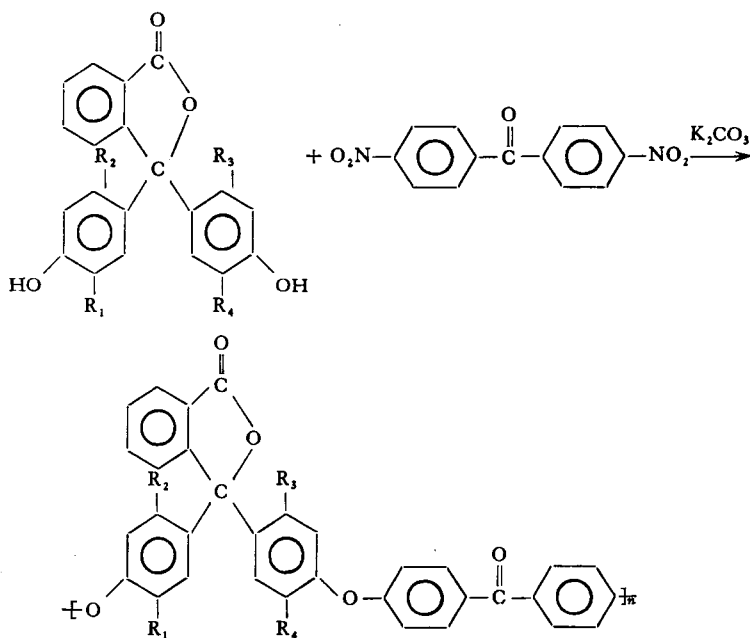
关键词 Cardo 聚芳醚酮, 合成与表征, 自由体积, 玻璃化转变温度

酚酞型 Cardo 聚芳醚酮 (PEK-C) 是长春应化所合成的一种新型高- T_g 聚合物材料^[1], 具有优异的热学性能和力学性能, 尤其是由于庞大的 Cardo 侧基的影响, 它能够溶于少数几种极性有机溶剂, 这些特点使其不仅可以做为结构材料, 而且在功能高分子材料领域具有潜在的应用前景。

基于 PEK-C 材料的化学改性已有文献报道, 包括磺化、溴化和季胺盐化等等^[2], 其中有些材料已经用于微滤和超滤膜分离方面^[2]。最近, 关于将 PEK-C 做为气体分离膜的研究也有报道^[3], 实验数据表明: 与一般芳杂环聚合物相比, PEK-C 膜具有较高的气体透过系数和较好的气体分离性能, 但从应用的角度看, 其气体透过性能仍然不尽人意。

为了改善 PEK-C 膜的气体透过性能, 我们采用“一步法”将具有不同取代基的 Cardo 型单体与 4,4'-二硝基二苯酮在 K_2CO_3 催化下, 进行溶液亲核缩聚反应, 成功地合成了一系列线型高分子量聚合物, 并通过 IR, ^1H -NMR, DSC, 密度测定, WAXD 手段对其化学结构和聚集态结构进行了表征。

聚合反应式如下:



* 1994-01-16 收稿

双酚单体名称	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
pph	H	H	H	H
DMpph	CH ₃	H	H	CH ₃
TMpph	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
IMpph	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂

1 化学药品

酚酞 (pph), 指示剂级, 北京化工厂, mp 283—285℃; 2',2''-二甲基酚酞 (DMpph), 指示剂级, 北京化工厂, 使用前经乙醇和水的混合溶液重结晶两次, mp 220—222℃; 2',5',2'',5''-四甲基酚酞 (TMpph), Fluka 公司, 分析纯, mp 239—240℃; 2',2''-二异丙基-5',5''-二甲基酚酞 (IMpph), 指示剂级, 使用前经乙醇和水的混合溶剂重结晶两次, mp 251—253℃; 4,4'-二硝基二苯酮 (DNBP), 本实验室自制, mp 189—190℃; 二甲基亚砜 (DMSO), 北京化工厂, 使用前经减压蒸馏处理; 二甲基甲酰胺 (DMF), 化学纯, 北京化工厂。

2 聚合反应

将 pph, DMpph, TMpph 和 IMpph 4 种双酚单体与 DNBP 反应所得聚合物分别命名为 PEK-C, DMPEK-C, TMPEK-C 和 IMPEK-C, 现将 IMPEK-C 的合成步骤举例如下: 将 0.02 mol IMpph (8.6108 g), 0.02 mol DNBP (5.4443 g), 0.0216 mol 无水 K₂CO₃ (2.9851 g) 和 16 ml DMSO, 18 ml 甲苯置于带有分水器, 温度计, 通氮管和机械搅拌器的三口瓶中, 升温至 140℃, 共沸脱水, 大约 2h 后, 将甲苯全部蒸出, 继续升温到 175℃, 反应 10 h 后, 得到粘稠的溶液, 停止反应, 降温后用 DMF 稀释, 在乙醇中沉淀, 用蒸馏水反复煮洗以除去残存的无机盐, 干燥后得到絮状产物, 产率 95%。DMPEK-C 和 TMPEK-C 的合成步骤与 IMPEK-C 类似, PEK-C 采用与文献[1]类似的方法制备。

3 测试仪器

红外光谱, Mattson-Cygnas 傅利叶红外光谱仪, 薄膜样品; 核磁共振氢谱, Unity-400 核磁共振仪, DCl₃ 做溶剂, TMS 为内标; DSC 谱, Perkin-Elmer DSC-7 型示差扫描量热仪, 10℃/min; WAXD, JAPAN IGAKU 2028 X-Ray Diffract (日本); 比浓粘度, 将试样以氯仿为溶剂配成 0.5% 的溶液, 25℃ 下由乌氏粘度计测得; 密度, 薄膜样品在硝酸钙水溶液中由 PZ-B-5 型液体比重天平 30℃ 下测得。

4 聚合物的合成及化学结构表征

DMpph, TMpph 和 IMpph 与 pph 具有类似的结构, 都带有 Cardo 侧基。反应初期, DMpph/DNBP 和 pph/DNBP 体系呈现紫红色, 随着反应程度的提高而颜色逐渐变浅, 最后至浅红色; TMpph/DNBP 和 IMpph/DNBP 体系在反应初期呈深蓝色, 随着反应进行颜色变浅, 反应终止时呈浅绿色。反应现象表明: 碱性反应体系中, 这几种单体都呈现醌式互变异构, 酯式盐和醌式盐同时存在, 随着反应进行, 醌式盐向酯式盐异构化。

与 pph 不同的是, DMpph, TMpph 和 IMpph 都带有取代基, 取代基对负氧离子的亲核进攻产生空间阻碍作用, 使得其反应活性大大降低。我们用反应活性较高的 4,4'-二硝基二苯酮代替 4,4'-二氯二苯酮做为亲电试剂与上述单体反应, 反应不同的时间, 得到了线型高分子量聚合物 (见表 1)。单体的反应活性为: IMpph < TMpph < DMpph <

pph. 用氯仿做溶剂,可以制得强度很好的薄膜。

Tab. 1 Condition and results of polymerization reaction

Polymer	Monomer	Temp.(°C)	Time (h)	Yield (%)	$\eta_{sp}/c(\text{dl/g})$
PEK-Cr	pph + DNBP	175	3	95.6	0.663
DMPEK-C	DMpph + DNBP	175	4	94.8	0.625
TMPEK-C	TMpph + DNBP	175	8	97.8	0.692
IMPEK-C	IMpph + DNBP	175	12	96.9	0.518

聚合物的化学结构通过 FT-IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 手段进行了鉴定见表 2。

Tab. 2 Spectropy data of the polymers prepared

Polymer	IR(cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}(\delta)$
PEK-C	1773(Lactone carbonyl), 1654(Ar-CO-Ar), 1242(C-O-C), 754(1,2-Ar), 838(1,4-Ar).	6.91—7.89 (m, 2OH, Ar-H).
DMPEK-C	2923 and 2854(Ar-CH ₃), 1773 (Lactone carbonyl), 1654 (Ar-CO-Ar), 1241(C-O-C), 752(1,2-Ar), 842 (1,4-Ar), 813(1,2,4-Ar).	2.2 (s, 6H, CH ₃), 6.94 (s, 2H, ortho to CH ₃), 6.92 (d, 2H, ortho to-O-), others (Ar-H).
TMPEK-C	2923 and 2854(Ar-CH ₃), 1773 (Lactone carbonyl), 1654 (Ar-CO-Ar), 1241 (C-O-C), 752(1,2-Ar), 841(1,4-Ar), 892(1,2,4,5-Ar).	2.2(s, 12H, CH ₃), 6.94(s, 2H, ortho to CH ₃ and-O-), 6.82(s, 2H, ortho to CH ₃ and quaternary carbon atom), others (Ar-H).
IMPEK-C	2961, 2931 and 2869(CH ₃), 1381 and 1366 (Isopropyl) 1773(Lactone carbonyl), 1654 (Ar-CO-Ar), 1241 (C-O-C), 762 (1,2-Ar), 853(1,4-Ar), 898(1,2,4,5-Ar).	1.044 (d, 12H, CH ₃), 3.094 (m, 2H, CH of isopropyl), 1.075(s, 6H, Ar-CH ₃), 7.017(s, 2H, ortho to isopropyl and quaternary carbon atom), 6.784(s, 2H, ortho to -O- and isopropyl).

在红外光谱上, 1730cm^{-1} 附近无开环酯羰基的吸收峰, 说明所合成的聚合物 Cardo 侧基都是以内酯形式存在的。

5 聚合物分子链的刚性和堆积密度

图 1 为此系列聚合物的 DSC 曲线, 酚酞型聚芳醚酮 (PEK-C) 由于庞大的 Cardo 侧基和较强的环内酯基团极性的影响, 使链的内旋转位阻较大, T_g 为 218°C , 比双酚 A 型或氢醌型聚芳醚酮的 T_g 高得多, 密度也较大^[4], 主链苯环上被不同的烷基基团取代后, 聚合物的刚性和堆积密度发生不同的变化。

聚合物的堆积密度可用自由体积参数来表示

$$V_F = V_T - V_0$$

V_T 是测试温度下聚合物的占有体积, 可用聚合物的密度值计算得到, V_0 是绝对零度下聚合物的占有体积, 本文中我们用 Sugden 法^[5]来估算 V_0 。聚合物的堆积密度和玻璃化转变温度数据见表 3。

如醚键邻位引入一个 CH_3 侧基时(DMPEK-C), 甲基间的排斥作用使分子链间距增大, 链的活动更加容易, T_g 比 PEK-C 有所下降, 同时由于甲基占据在分子链之间, 导致

其自由体积比未取代的 PEK-C 还要小;若 DMPEK-C 醚键间位再连上一个 CH_3 基团后(即 TMPEK-C), CH_3 取代基含量的增加大大破坏了分子链的有效排列,但自由体积的增大不足以弥补链旋转内阻的升高,表现为 TMPEK-C 的玻璃化转变温度比 PEK-C 有所上升;如 TMPEK-C 醚键邻位甲基被更庞大的异丙基取代时(即 IMPEK-C),自由体积比未取代的 PEK-C 增加 28.2%,虽然链旋转内阻也有增加,但链与链之间的排斥占主要作用,表现为 T_g 和密度同时降低。由此可见,聚合物主链芳环上引入取代基后,一方面使链段运动内阻增加,另一方面也使链间距增大, T_g 升高与否主要看那种因素起主要作用。

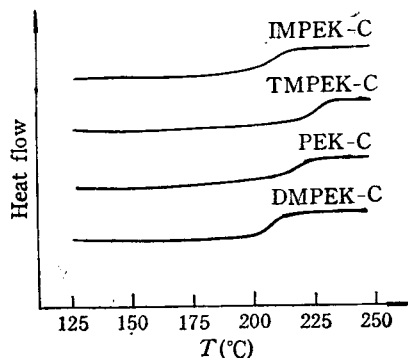


Fig.1 DSC curves of four polymers

6 聚合物的聚集态结构

图 2 为所合成的几种聚合物的 WAXD 图,由图可见,所有试样均显示非晶态结构特

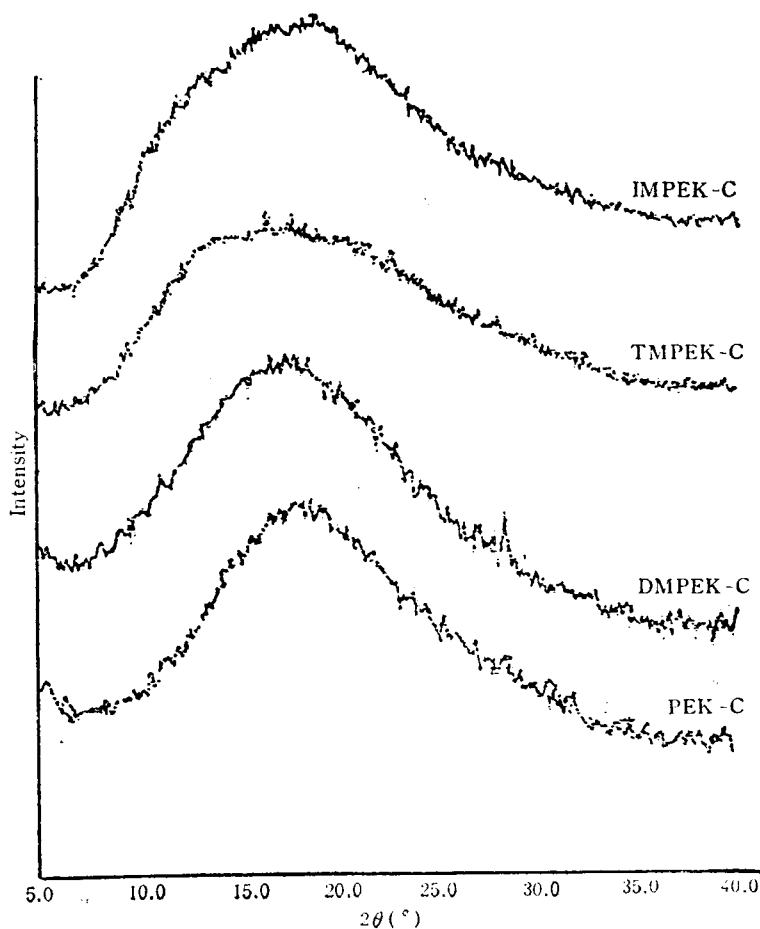


Fig. 2 WAXD plots of four polymers

Tab. 3 Physical properties of the polymers

Polymer	$T_g(^{\circ}\text{C})$	Density (g/cm^3)	V_T (cm^3/g)	V_O (cm^3/g)	V_F (cm^3/g)	V_F increase (%) Compared with PEK-C
PEK-C	218	1.249	0.801	0.677	0.124	0.0
DMPEK-C	207	1.247	0.805	0.693	0.112	-9.67
TMPEK-C	224	1.195	0.833	0.706	0.131	5.64
IMPEK-C	210	1.140	0.877	0.718	0.159	28.2

征,其中 DMPEK-C 和 PEK-C 的峰形变化不大, TMPEK-C 和 IMPEK-C 的弥散峰明显加宽,表明随取代基数目的增多和取代基体积的增大,聚合物的链排列规整性和局部有序性大大降低。

参 考 文 献

- [1] 张海春, 陈天禄, 袁雅桂. 中国专利, 85, 108, 751
- [2] Chen TL, Yuan YG, Zhang MH, *et al. Chinese J, Polym Sci*, 1990, 8, 217
- [3] Liu WY, Chen TL, Xu JP. *J Membr Sci*, 1990, 53: 203
- [4] Mullins MJ, Woo EP. *Macromol Chem Phys*, 1987, 27: 313
- [5] Sugden J. *Chem Soc*, 1927, 17: 86

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CARDO POLYARYLETHETERKETONE CONTAINING DIFFERENT ALKYL SUBSTITUENTS

WANG Zhonggang, CHEN Tianlu, XU Jiping

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract A series of cardo polyaryletherketones containing alkyl substituents of different kind and number were synthesized by "one-step" solution polycondensation reaction of bis (4-nitrophenyl) ketone (DNBP) with phenolphthalein, o-cresolphthalein, 2', 5', 2'', 5''-tetramethylphenolphthalein and thymolphthalein. Their chemical structure and aggregation structure were confirmed by FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, differential scanning calorimetry, WAXD and density. The experimental result showed that polymeric free volume and segment flexibility varied greatly with position, kind and number of substituents.

Key words Cardo polyaryletherketone, Synthesis and characterization, Free volume, Glass transition temperature