

含氟聚醚醚酮酮的制备及其性能

张培 赵芸 周明吉 张林雅 矫庆泽*

(北京理工大学化工与环境学院 北京 100081)

摘要 以邻氟对苯二酚和4,4'-二氟三苯二甲酮为原料通过亲核缩聚反应,合成含氟聚醚醚酮酮(FPEKK)材料。用FTIR、¹H NMR和WAXD进行了结构表征,用DSC、TGA测试了热性能,并研究了聚合物的溶解性、吸水性、介电性能及光学性能。结果表明,含氟聚醚醚酮酮具有较好的热性能(N₂气氛中,5%热分解温度为505℃);能溶于氯仿、四氢呋喃和*N,N*-二甲基甲酰胺等有机溶剂;具有较低的吸水率(0.24%)和介电常数($\epsilon = 3.0$);在近红外区1300和1550 nm处吸收非常弱。

关键词 含氟聚醚醚酮酮,溶解性,介电常数,光学性能

中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2011)02-0159-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2011.00189

聚醚醚酮酮(PEKK)是在聚醚醚酮(PEEK)基础上开发成功的一种半结晶性的热塑性高分子材料,具有优异的力学性能、热性能、电性能和抗辐射性等,已被广泛应用于航天、电子、信息及核工业等领域^[1]。由于分子结构的特点,PEKK熔融温度较高,且具有极好的耐溶剂性,除浓硫酸外几乎不溶于其它任何有机溶剂,难以成型加工。由于F原子有较大的电负性、较小的摩尔极化率和原子半径,在聚醚醚酮酮链上引入氟不仅可以降低聚合物的介电常数、折光指数和吸水率^[2-6],而且还能提高材料的热稳定性、溶解性和阻燃性^[7-9],增加材料透明度,降低材料的光传输损耗。这类材料在低介电常数微电子绝缘材料、光波导器件和气体选择性透过膜等方面极具应用潜力^[10-12]。

目前报道的含氟聚醚醚酮酮,大多是在聚醚醚酮酮主链上引入大体积的含氟侧基,通过改变分子主链的刚性来改善聚合物的性能。本文以邻氟对苯二酚和4,4'-二氟三苯二甲酮为原料,通过亲核缩聚反应制备了主链苯环上含单个氟原子的含氟聚醚醚酮酮,并对聚合物的性能进行了初步研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

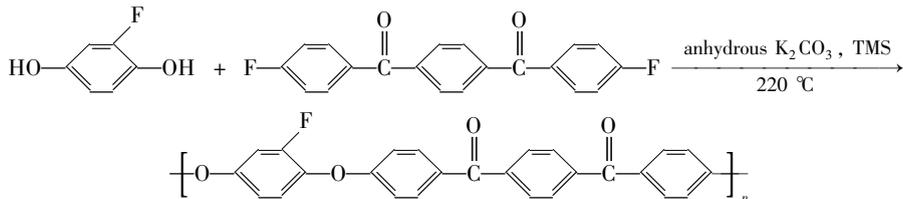
邻氟对苯二酚,按照文献[13]方法自制,mp 123~125℃;4,4'-二氟三苯二甲酮,无水碳酸钾,环丁砜(TMS),甲苯,甲醇,以上试剂均为分析纯。

Nicolet Magna-560 FTIR型红外光谱仪(美国Nicolet公司),KBr压片;Bruker 510型核磁共振仪(瑞士Bruker公司),CDCl₃为溶剂,TMS为内标;Mettler Toledo DSC821°型差示扫描量热仪(瑞士Mettler Toledo公司),N₂气氛,升温速率为10℃/min;Netzch Sta 449c型热重分析仪(德国Netzch公司),N₂气氛,升温速率为10℃/min;X'Pert Pro MPD型X射线衍射仪(荷兰帕纳科公司),2 θ 为5°~80°;Waters 1515型凝胶渗透色谱仪(美国Waters公司),进样量为50 μ L,以聚苯乙烯为固定相,四氢呋喃为流动相,流速为1 mL/min;HP 1645B/419A型阻抗/增益-相位分析仪(美国惠普公司),测试频率为1 MHz;AGS-J型台式电子精密万能试验机(日本岛津公司),样品尺寸为20 mm×20 mm×0.060 mm,室温下测试,拉伸速率5 mm/min;TJ270-60型近红外光谱仪,以氯仿为溶剂,溶液质量浓度为5 g/L;以乌式粘度计法根据公式 $[\eta] = \ln(t/t_0)/\rho$ 测定样品的特性粘度,浓硫酸为溶剂,溶液浓度为0.005 g/mL,温度为

25 °C, t 和 t_0 分别为溶液和纯溶剂(浓 H_2SO_4) 流出的时间, ρ 为溶液质量浓度(g/L)。

1.2 聚合物的制备

在装有机械搅拌、温度计和通 N_2 气的三口烧瓶中依次加入 1.28 g (0.01 mol) 邻氟对苯二酚, 3.22 g (0.01 mol) 4,4'-二氟三苯二甲酮, 1.794 g (0.013 mol) 无水碳酸钾, 25 mL 环丁酮和 15 mL 甲苯。搅拌下升温至 120 °C 反应 2 h, 将反应生成的水完全带出后, 继续升温放出甲苯, 最后升温至 220 °C 反应 4 ~ 6 h。反应毕, 将反应产物倒入去离子水中, 冷却后将产物粉碎, 用热的甲醇及去离子水洗涤数次, 真空干燥后得白色聚合物粉末, 产率为 90%, 特性粘度 $[\eta] = 12.67 \text{ mL/g}$ 。反应方程式如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Synthesis of FPEEKK

2 结果与讨论

2.1 FPEEKK 的结构表征

图 1 为 FPEEKK 和单体邻氟对苯二酚的红外光谱图。图中 FPEEKK 主要特征峰的归属为, σ/cm^{-1} : 1659 (—CO—), 1225 (Ar—O—Ar), 1168 (C—F), 1594、1487 (C=C_{苯环})。对比邻氟对苯二酚的红外光谱图可以看出, FPEEKK 在 3200 ~ 3500 cm^{-1} 之间几乎没有出现 —OH 的振动吸收峰, 而在 1168 cm^{-1} 附近出现了 C—F 的振动吸收峰, 这表明聚合过程中 C—F 键没有脱落。

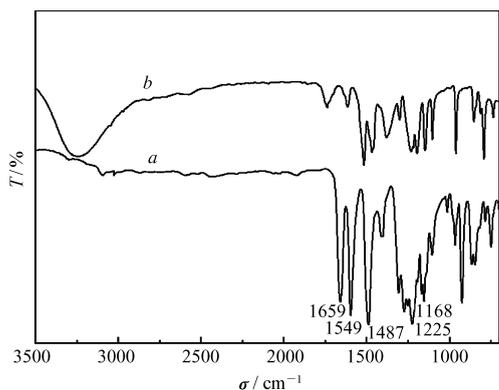


图 1 FPEEKK (a) 和邻氟对苯二酚 (b) 的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of FPEEKK (a) and *o*-fluorophenol (b)

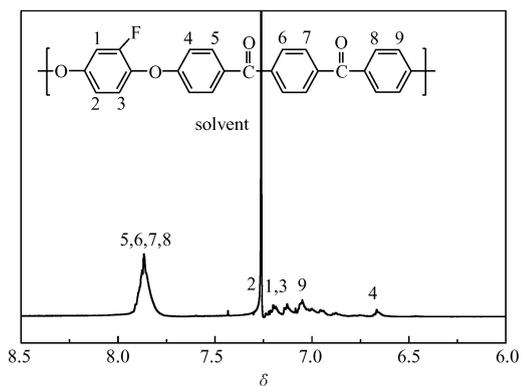


图 2 FPEEKK 的 ^1H NMR 谱图

Fig. 2 ^1H NMR spectrum of FPEEKK

图 2 和图 3 分别为 FPEEKK 和邻氟对苯二酚的 ^1H NMR 谱图。图 2 中 FPEEKK 主要特征峰的归属为 δ : 7.77 ~ 7.91 (m, 8H, $\text{H}_{5,6,7,8}$), 7.12 ~ 7.27 (m, 3H, $\text{H}_{2,1,3}$), 7.05 (s, 2H, H_9), 6.68 (s, 1H, H_4)。对比邻氟对苯二酚的 ^1H NMR 谱图(图 3)可以看出, FPEEKK 在 δ 7.9 ~ 8.1 之间没有出现羟基氢产生的信号峰, 这进一步表明发生了聚合反应(Scheme 1)。

FTIR 和 ^1H NMR 分析结果表明, 所得聚合物与预期结构基本一致。

2.2 FPEEKK 的热性能

图 4 为 FPEEKK 的 DSC 图。由图 4 可知, FPEEKK 的玻璃化转变温度 (T_g) 为 133 °C, 低于 PEEKK 的玻璃化转变温度 (158 °C)^[14]。这可能是因为 C—F 键的引入破坏了主链苯环间的缔合能力, 使分子链的堆砌更不规整, 同时因为分子量较小 ($M_n = 4824$), 端基的含量较多, 分子链末端链段的活动能力较大, 从而使 T_g 降低。若增加反应时间使小分子量的产物进一步聚合, 可能会使产物的分子量增大。

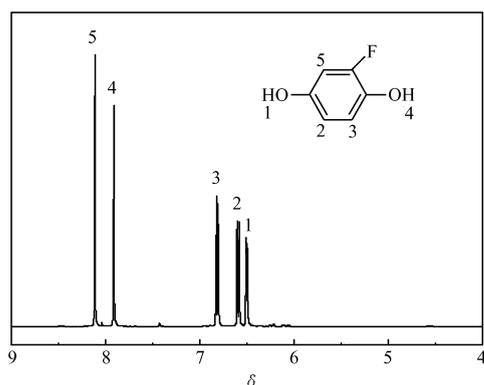


图3 邻氟对苯二酚的¹H NMR谱图

Fig. 3 ¹H NMR spectrum of *o*-fluorine hydroquinone

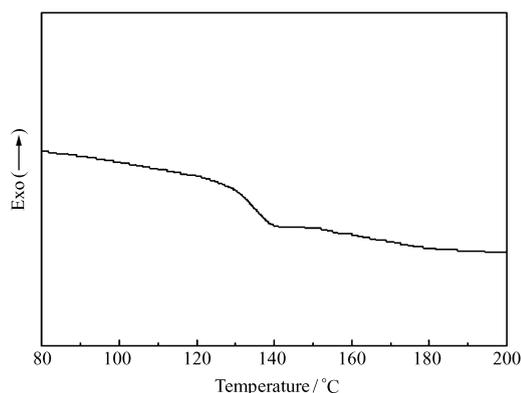


图4 FPEKK的DSC图

Fig. 4 DSC trace of FPEKK

图5为FPEKK的TG图。由图5可知,FPEKK的5%热失重温度为505 °C,10%热失重温度为529 °C(PEKK的热分解温度高于500 °C),呈现出较好的热稳定性。这是因为氟的原子半径很小,可以形成键长短、键能大的C—F键;而且氟侧基的引入还增加了链段移动的位阻^[5-6]。

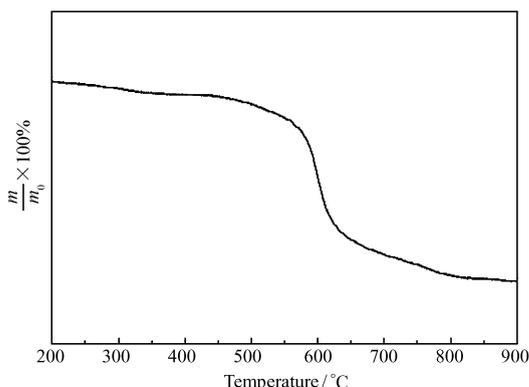


图5 FPEKK的TG图

Fig. 5 TG curve of FPEKK

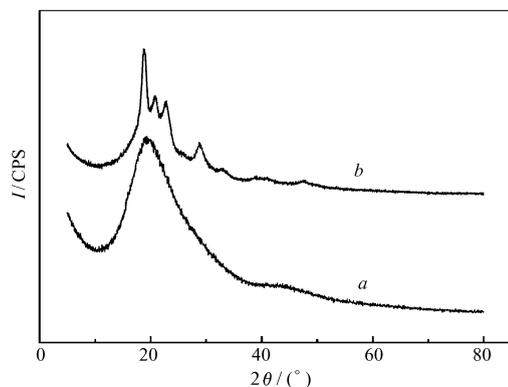


图6 FPEKK(a)和PEKK(b)的XRD图

Fig. 6 XRD patterns of FPEKK(a) and PEEKK(b)

2.3 FPEKK的结晶性和溶解性

图6为PEKK和FPEKK的XRD图。由图6可知,PEKK的XRD曲线在2θ为15°~30°之间有几个尖锐的衍射峰,而FPEKK的XRD曲线较为平滑,只在18°左右出现了范围较宽的衍射峰,这表明FPEKK的结晶度下降。这是因为聚合物主链上的氟侧基破坏了分子链的规整堆砌,从而使聚合物的结晶性降低。

聚合物的溶解性测试结果列于表1。由表1可知,PEKK只溶于浓H₂SO₄,而FPEKK在氯仿、二氯甲烷、四氢呋喃(THF)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)和二甲基乙酰胺(DMAc)等溶剂中有较好的溶解性。这表明氟的引入使得这类聚合物分子链之间的排列不紧密,增加了分子链之间的距离,从而使溶剂分子容易渗入^[15]。

表1 FPEKK和PEKK的溶解性

Table 1 Solubility of FPEKK and PEEKK

Solvent	FPEKK	PEKK	Solvent	FPEKK	PEKK
CHCl ₃	++	-	NMP	++	-
CH ₂ Cl ₂	+	-	DMAc	+	-
THF	++	-	concentrated H ₂ SO ₄	++	++
DMF	+	-			

++ :soluble at room temperature; + :soluble at elevated temperature; - :insoluble.

2.4 FPEEKK 的介电性能和吸水性

FPEEKK 在 1 MHz 下的介电常数为 3.0, 小于 PEEKK 的介电常数 ($\epsilon = 3.3$)。这是因为氟元素具有很高的电负性, 能降低电子的极化作用; 而且氟的引入破坏了聚合物链的规整性, 聚合物的结构比较松散, 使得介电常数降低^[16]。

将聚合物制成直径为 13 mm、厚度为 2 mm 的样品, 在 100 °C 下于水中浸泡 2 h, 由浸泡前后的质量差得到 FPEEKK 的吸水率为 0.24%, 低于同样测试条件下的 PEEKK 吸水率 (0.34%)。这是因为氟的引入增加了聚合物的疏水性^[16]。

2.5 FPEEKK 的力学性能和光学性能

室温下, FPEEKK 的拉伸强度为 59.72 MPa, 杨氏模量为 1.42 GPa, 断裂伸长率为 41.82%, 具有较好的力学性能。

聚合物在近红外区 (800 ~ 2000 nm) 的吸收主要来自于化学键的谐振和耦合振动, 碳氢键和氢氧基能强烈影响近红外区的吸收。聚合物中的碳氢键越少, 在近红外区的吸收就越弱。在波长为 1300 和 1550 nm 处吸收弱, 是聚合物能否用作光学装置的重要条件^[17]。

图 7 为聚合物 FPEEKK 在近红外区域的吸收光谱。由图 7 可知, FPEEKK 在 1300 和 1550 nm 处吸收非常弱, 这表明 FPEEKK 在光波导器件领域, 如塑料光纤和光学透镜等方面可能具有一定的应用潜力。

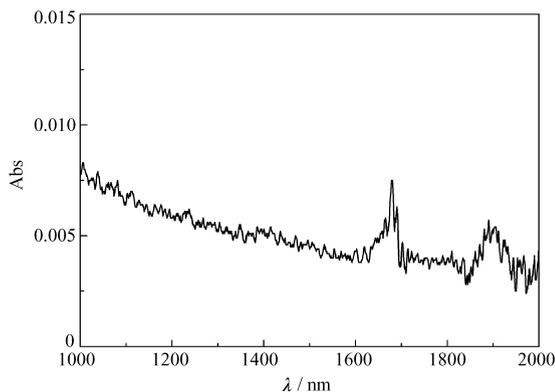


图 7 FPEEKK 的近红外光谱图

Fig. 7 NIR spectrum of FPEEKK

3 结 论

本文采用亲核缩聚反应合成了在主链苯环上含单个氟原子的含氟聚醚醚酮酮 (FPEEKK)。所得 FPEEKK 在 N₂ 气氛中 5% 热分解温度为 505 °C; 能溶于氯仿、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺等有机溶剂; 具有较低的吸水率 (0.24%)、介电常数 ($\epsilon = 3.0$) 以及较好的力学性能; 在近红外区 1300 和 1550 nm 处吸收非常弱。所合成的 FPEEKK 所具有的优良性能表明, 这类聚芳醚酮在低介电领域和光波导器件方面有很好的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Long T M, Swager T M. Molecular Design of Free Volume as a Route to Low! κ Dielectric Materials[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, **125**: 14113-14119.
- [2] Liu B J, Hu W, Chen C H, et al. Methylated and Fluoromethylated Poly(aryl ethers)[J]. *Polymer*, 2003, **35**: 628-633.
- [3] Niu Y M, Zhu X L, Liu L Z, et al. Synthesis and Characterization of Poly(aryl ether ketone) with Trifluoromethyl-substituted Benzene in the Side Chain[J]. *React Funct Polym*, 2006, **66**(5): 559-566.
- [4] Ma X Y, Liu B J, Wang D, et al. Synthesis and Characterization of Fluorinated Poly(aryl ether ether ketone)s Terminated with a Phenylethynyl Group[J]. *Mater Lett*, 2006, **60**: 1369-1373.
- [5] Liu B J, Hu W, Chen C H, et al. Synthesis and Characterization of Trifluoromethylated Poly(aryl ether ketone)s[J]. *Polym Adv Technol*, 2003, **14**: 221-225.
- [6] Liu B J, Kim D S, Murohy J. Fluorenyl - containing Sulfonated Poly(aryl ether ether ketone)s (SPFEEKK) for Fuel Cell Applications[J]. *J Membr Sci*, 2006, **280**: 54-64.
- [7] Xing P X, Robertson G P, Guiver M D, et al. Synthesis and Characterization of Poly(aryl ether ketone) Copolymers Containing(hexafluoroisopropylidene)-diphenol Moirty Exchange Materials[J]. *Polymer*, 2005, **46**: 3257-3263.
- [8] Liu B J, Hu W, Chen C H, et al. Soluble Aromatic Poly(ether ketone)s with a Pendant 3,5-Difluoromethylphenyl Group[J]. *Polymer*, 2004, **45**(10): 3241-3247.

- [9] PENG Weiya, WANG Chenyi, TAN Jiahui, *et al.* Synthesis and Properties of Copoly(aryl ether ketone) Containing a 4-Fluorophenyl Group[J]. *Eng Plastics Appl*, 2008, **36**(8):5-8 (in Chinese).
彭为亚, 汪称意, 谭甲辉, 等. 含氟共聚芳醚酮的合成与性能研究[J]. *工程塑料应用*, 2008, **36**(8):5-8.
- [10] MA Xiaoye, GUAN Shaowei, CHEN Chunhai, *et al.* Synthesis and Properties of a Novel Crosslinkable Poly(aryl ether ketone) Containing Pendent Phenylethynyl Moieties[J]. *Chem J Chinese Univ*, 2007, **28**(3):600-602 (in Chinese).
马晓野, 关绍巍, 陈春海, 等. 含苯乙炔的可自交联高温性能聚芳醚酮的合成与性能[J]. *高等学校化学学报*, 2007, **28**(3):600-602.
- [11] Liu B J, Hu W, Jin Y H, *et al.* Aromatic Polyethers with a 4-Chloro-3-Trifluoromethylphenyl Group[J]. *Macromol Chem Phys*, 2004, **205**(12):1677-1683.
- [12] Zhao Y, Wang F, Li A Z, *et al.* Cross-linkable Fluorinated Poly(ether ether ketone) Polymers for Optical Waveguide Devices[J]. *Mater Lett*, 2004, **58**:2365-2368.
- [13] YANG Hongli, XI Guangen. Preparation and Properties of Negative Liquid Crystals I. 2-fluoro-*p*-Phenylene-bis-*[p*-alkyl(alkoxy)benzoate][J]. *J East China Inst Technol*, 1993, **3**:5-11 (in Chinese).
杨宏丽, 奚关根. 含氟双脂类负性液晶的合成和性能(I)-双-*[p*-烷基(烷氧基)苯甲酸]-2-氟-*p*-对苯二酚脂类[J]. *华东工学院学报*, 1993, **3**:5-11.
- [14] LIU Yaoxi, WANG Shanger, ZHANG Hongfang, *et al.* Study on the Crystallinity of Poly(ether ether ketone ketone)[J]. *Chinese J Appl Chem*, 1996, **13**(4):65-67 (in Chinese).
刘天西, 王尚尔, 张宏放, 等. 聚醚醚酮酮结晶度研究[J]. *应用化学*, 1996, **13**(4):65-67.
- [15] LIANG Hui, LU Jiang. An Introduction to Polymer Science[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2003.
梁辉, 卢江. 高分子科学基础[M]. 北京:化学工业出版社, 2003.
- [16] Liu B J, Wang G B, Hu W, *et al.* Poly(aryl ether ketone)s with (3-Methyl)phenyl and (3-Trifluoromethyl)phenyl Side Groups[J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2002, **40**:3392-3398.
- [17] Ma X Y, Li Z H, Wang D, *et al.* Crosslinkable Fluorinated Poly(aryl ether ketone)s Containing Pendent Phenylethynyl Moieties for Optical Waveguide Devices[J]. *J Photochem Photobiol, A: Chem*, 2007, **188**(1):43-50.

Synthesis and Characterization of Fluorine-containing Poly(ether ether ketone ketone)

ZHANG Pei, ZHAO Yun, ZHOU Mingji, ZHANG Linya, JIAO Qingze*

(School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract Using *o*-fluorine hydroquinone and 1,4-di(4'-fluorobenzoyl)benzene as precursors, a fluorine-containing poly(ether ether ketone ketone) was prepared *via* a nucleophilic aromatic substitution polymerization. Fourier transform infrared spectra (FTIR), nuclear magnetic resonance (¹H NMR) and X-ray diffraction (XRD) were used to determine the structure of the polymer. Differential scanning calorimetry (DSC), thermal gravimetric analysis (TGA) and near infrared spectra (NIR) were used to characterize the properties of the polymer. The solubility, water absorption, dielectric property and optical property of the polymer were investigated. The results show that FPPEKK is amorphous. The polymer shows high thermal stability (in nitrogen atmosphere, the degradation temperature for losing 5% mass is 505 °C). The polymer is soluble in common organic solvents such as chloroform, tetrahydrofuran (THF) and *N,N*-dimethylacetamide (DMAC). The dielectric constant is 3.0 and the water absorption is 0.24%. The polymer exhibits low absorption at 1300 nm and 1550 nm wavelength.

Keywords fluorine-containing poly(ether ether ketone ketone), solubility, dielectric constant, optical property