

含氟基聚芳醚醚酮酮(PEKK)的合成

徐 曲 蔡明中* 宋才生
(江西师范大学化学学院 南昌 330027)

摘 要 在 KOH 和 K_2CO_3 存在下, 通过 2, 6-二氯苯甲腈(DCBN)与苯酚在 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中的缩合反应, 合成了一种新单体 2, 6-二苯氧基苯甲腈(DPOBN)。在无水 $AlCl_3$ 及 NMP 存在下, 将其与对苯二甲酰氯(TPC)在 1, 2-二氯乙烷(DCE)中进行低温溶液缩聚, 合成了含氟基聚芳醚醚酮酮(PEKK)。当 $n(\text{DPOBN}) : n(\text{TPC})$ 控制在 1:1, $n(AlCl_3) / n(\text{TPC})$ 控制在 6~6.5, $n(\text{NMP}) / n(\text{TPC})$ 控制在 2.38~2.59 时, 聚合物的对数比浓粘度 η_{inh} 可达 0.55。用 IR、DSC、TG、WAXD 等测试技术对其结构和性能进行了表征。结果表明, 聚合物的 T_g 为 180 $^{\circ}C$, 比 PEKK ($T_g = 156$ $^{\circ}C$) 要高, 聚合物的 T_d 为 495 $^{\circ}C$ 。DSC 和 WAXD 分析表明, 含氟基 PEKK 为非晶态聚合物。

关键词 聚芳醚醚酮酮, 二苯氧基苯甲腈, 对苯二甲酰氯, 低温溶液缩聚

中图分类号: O632.32

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2003)03-0238-04

聚芳醚酮酮(PEKK)具有优异的热性能、电性能、力学性能、抗辐射性能和耐溶剂抗化学腐蚀性能等, 可作为高性能复合材料基体树脂和特种工程塑料, 广泛应用于电子电气、宇航、原子能工程等高科技领域^[1, 2]。然而高熔融温度和高熔体粘度给聚芳醚酮的加工成型带来一定不便。近年来, 围绕着改善加工性能以及降低成本等问题, 对 PEKK 的改性研究已有不少报道^[3~5]。如在聚芳醚酮主链中引入侧基以降低高分子链的规整性, 从而降低其熔融温度及改善其溶解性能^[6~8]。考虑到氟基的强极性和易反应性, 若将其引入聚芳醚酮主链中, 氟基作为一个潜在的交联点可使 PEK 形成具有更高耐热性的网络结构, 而利用活泼氟基的各种化学反应又可得到一系列新型的功能材料。本文通过 2, 6-二氯苯甲腈(DCBN)与苯酚的缩合反应合成了一种新单体 2, 6-二苯氧基苯甲腈(DPOBN); 然后在亲电条件下, 将此新单体与对苯二甲酰氯(TPC)进行低温溶液缩聚反应, 合成了含氟基聚芳醚醚酮酮, 并用 IR、DSC、WAXD、TG 等测试技术对其进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

2, 6-二苯氧基苯甲腈(DPOBN)由本实验室合成, 熔点 132~133 $^{\circ}C$; 对苯二甲酰氯(TPC)为南昌农药厂产品, 重蒸后熔点为 83 $^{\circ}C$; 无水 $AlCl_3$ 为进口试剂; 1, 2-二氯乙烷(DCE)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)均为工业品, 重蒸后加入 5A 分子筛干燥备用; 其余试剂均为市售分析纯试剂。

采用美国 PE 公司 Perkin Elmer SP one FT-IR 光谱仪(KBr 压片); 日本 JEOL FX-90Q(90 MHz)型核磁共振仪(CD_3COCD_3 作溶剂); 美国 Yanaco MT-3 CHN 型元素分析仪; 美国 Perkin Elmer Pyris-1 型差示扫描量热仪(升温速度 20 $^{\circ}C/min$, N_2 气氛); 日本 Shimadzu DT-40 型热分析仪(升温速度 10 $^{\circ}C/min$, N_2 气氛); 日本理学电机 D/MAX-III B 型全自动 X 射线衍射仪, Cu 靶, 30 kV, 扫描角度 10 $^{\circ}$ ~40 $^{\circ}$; 对数比浓粘度 η_{inh} : 配制质量浓度为 0.5 g/dL 的浓 H_2SO_4 溶液, 用乌氏粘度计于 30 $^{\circ}C$ 测定。

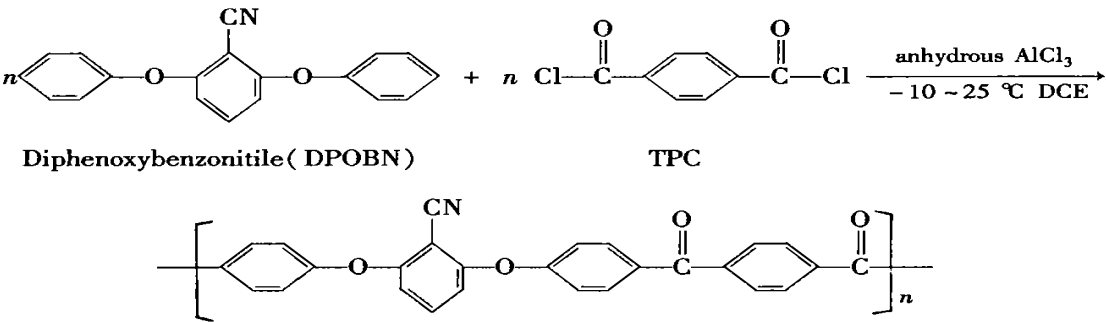
1.2 2, 6-二苯氧基苯甲腈(DPOBN)单体的合成

在装有通 N_2 气管和机械搅拌器、分水器的 100 mL 干燥三口瓶中, 依次加入 0.072 mol 苯酚,

0.06 mol KOH, 0.012 mol K₂CO₃和 35 mL NMP、25 mL 甲苯。先通 N₂气除氧, 然后混合物在 N₂ 气保护下加热回流脱水, 控温 140 °C, 直至把水脱尽; 升温至 170 °C, 蒸去甲苯。甲苯蒸干后, 冷却至 40 ~ 50 °C, 加入 2,6-二氰苯甲腈(0.03 mol), 升温至 200 °C, 回流反应 5 h。冷至室温, 将产物倒入水中, 过滤, 用 80 °C 以上的热水洗涤至中性得粗产物; 粗产物烘干后用无水甲醇重结晶, 即可得高纯度的 2,6-二苯氧基苯甲腈(DPOBN)。

1.3 含氰基聚芳醚醚酮酮的合成

在装有通 N₂气管和机械搅拌器的干燥三口瓶中, 加入 8.01 g (0.06 mol) 无水 AlCl₃和 20 mL DCE, 用冰浴冷却。搅拌下滴加 2.3 mL NMP 和 5 mL DCE 的混合液, 反应 1 h 后改用 -10 °C 冰盐浴冷却。依次加入 2.030 g (0.01 mol) TPC 和 2.870 g DPOBN, 在 -10 °C 左右反应 2 h, 撤去冰盐浴让其在室温下继续搅拌反应 6 h。滴加适量二苯醚(DPE)封端, 约反应 2 h 后, 在冰浴冷却下用 50 mL 甲醇猝灭反应。过滤, 用甲醇洗涤和抽提, 得白色粉末状树脂。



2 结果与讨论

2.1 单体的结构表征

IR 分析表明, 2 231 cm⁻¹为氰基的特征吸收峰; 1 578 和 1 494 cm⁻¹为苯环的骨架振动特征吸收峰; 1 251 cm⁻¹为芳醚的不对称伸缩振动吸收峰; ¹H NMR, δ_{H} (CD₃COCD₃): 6.60 ~ 6.73 (m, 3H), 7.29 ~ 7.75 (m, 10H)。C₁₉H₁₃O₂N 元素分析实测值(计算值)/%: C 79.22 (79.45), H 4.35 (4.53), N 4.93 (4.88); ¹H NMR、IR 和元素分析结果与其结构相符。用 DSC 测得单体的熔点为 132 ~ 133 °C, 表明单体的纯度较高。

2.2 单体摩尔比对聚合物粘度的影响

由 DPOBN 与 TPC 摩尔比对聚合物粘度 η_{inh} 影响的结果表明, 当单体的摩尔比控制在 1 : 1 左右时, 聚合物粘度 η_{inh} 可达 0.55, 得到高分子量的聚合物。

2.3 催化剂及 NMP 用量对聚合物粘度的影响

聚合反应所需 AlCl₃的用量对聚合物粘度影响的实验结果见图 1。NMP 用量对聚合物粘度的影响见图 2。当 $n(\text{AlCl}_3)/n(\text{TPC})$ 控制在 6 ~ 6.5, $n(\text{NMP})/n(\text{TPC})$ 控制在 2.38 ~ 2.59 范围内时, 可获得高分子量的聚合物。

2.4 聚合物的 FT-IR 光谱

聚合物的 IR 光谱分析表明, 1 657 cm⁻¹处为芳酮的特征吸收峰; 1 574 和 1 490 cm⁻¹处为苯环的骨架振动特征吸收峰; 1 243 cm⁻¹处为芳醚的不对称伸缩振动吸收峰; 866 cm⁻¹处为对位二取代苯吸收峰; 2 230 cm⁻¹处为氰基的特征吸收峰。IR 分析结果表明, 2 种单体之间发生了缩聚反应, 生成了预期的聚合物。

2.5 聚合物的 DSC、WAXD 及 TG 分析

测得聚合物的 DSC 分析(图 3)表明, 聚合物的玻璃化转变温度(T_g)为 180 °C, 比 PEKK (156 °C) 和 PEEK (145 °C) 高得多。这是因为氰基的强极性, 使大分子链间作用力增大, 链段运动较为困难。DSC

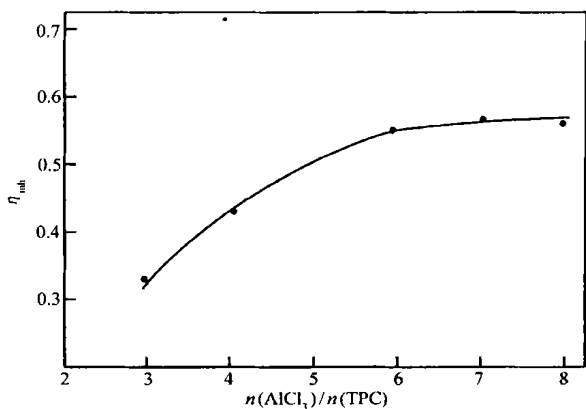
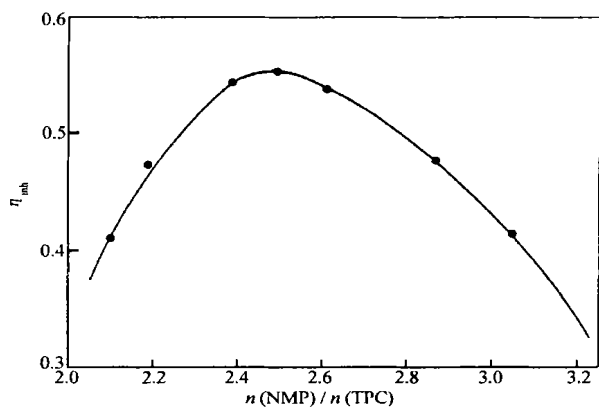
图 1 AlCl_3 用量对聚合物粘度的影响Fig. 1 Plot of AlCl_3 amount vs η_{inh} of the polymer $n(\text{TPC})/n(\text{DPOBN})=1$, $n(\text{NMP})/n(\text{TPC})=2.38$ 

图 2 NMP 的用量对聚合物粘度的影响

Fig. 2 Plot of NMP amount vs η_{inh} of the polymer $n(\text{AlCl}_3)/n(\text{TPC})=6$, $n(\text{TPC})/n(\text{DPOBN})=1$

分析同时也表明, 该聚合物无熔融吸收峰出现, 所以为非晶态聚合物。

聚合物在 200°C 热处理 30 min 后测得的 XRD 图上无结晶衍射峰出现, 其结果与 DSC 测试结果相一致。这可能是由于聚合物分子链中氰基的存在, 使得大分子链难以达到结晶所需的有序排列。

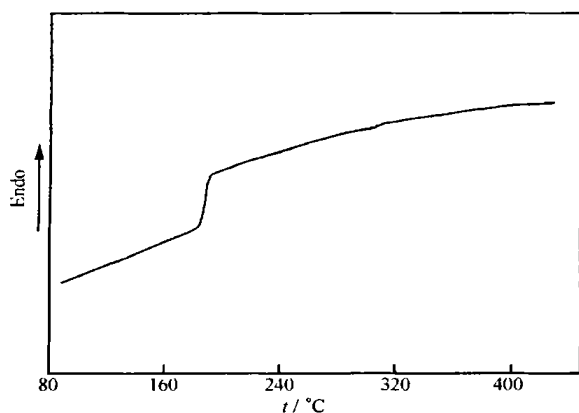


图 3 聚合物的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curve of the polymer

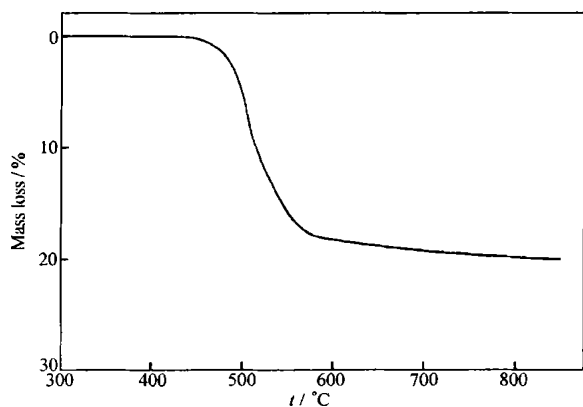


图 4 聚合物的 TG 曲线图

Fig. 4 TG curve of the polymer in N_2

通过 TG 分析测得聚合物的热分解温度 T_d (质量损失 5%) 为 495°C (图 4), 表明该聚合物具有优异的耐热性能。

2.6 聚合物的溶解性

在室温下, 将聚合物粉末样品于各种有机溶剂和酸碱溶液中分别浸泡 24 h, 以考察其在 DCE、THF、 CHCl_3 、DMSO、DMF、NMP 等有机溶剂和 30% HCl、30% NaOH 和浓 H_2SO_4 中的溶解性能。实验结果表明, 该聚合物除可溶解于 NMP、DMF、DMSO 和浓 H_2SO_4 外, 不溶于其它有机溶剂和普通酸碱溶液。可见氰基的引入使聚芳醚酮的溶解性有了明显改善, 因未取代的聚芳醚酮几乎不溶于任何有机溶剂。聚合物的这种溶解特性使之不仅可采用熔融加工成型, 而且还可流延成膜, 制得聚芳醚酮膜材料。

参 考 文 献

- 1 SUN Yong-Zhou(孙永周). *Plastics Ind*(塑料工业)[J], 1990, 18(2): 25
- 2 Dairaku Y. *Japan Plastics*[J], 1992, 43: 128
- 3 Hergenrother P M, Jensen B J. *Polymer*[J], 1987, 29: 358

4 CAI Ming-Zhong(蔡明中), SONG Cai-Sheng(宋才生), Gan Dao-Ji(甘道吉), *et al.* *Polym Mater Sci Eng*(高分子材料科学与工程)[J], 2000, **16**(1): 36

5 SHENG Shou-Ri(盛寿日), CAI Ming-Zhong(蔡明中), SONG Cai-Sheng(宋才生). *Acta Polym Sin*(高分子学报) [J], 1998 (5): 616

6 Mikhail G Z, Javier D A, Julio C A, *et al.* *J Polym Sci, Polym Chem Edn*[J], 1998, **36**: 1 251

7 Sun K P, Sang Y K. *Macromolecules*[J], 1998, **31**: 3 385

8 Claek J H, Denness J E. *Polymer*[J], 1994, **35**(11): 2 432

Synthesis of Poly(arylether ether ketone ketone) (PEEKK)
Containing Cyano-groups

XU Qu, CAI Ming-Zhong^{*}, SONG Cai-Sheng
(College of Chemistry, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027)

Abstract A novel monomer 2, 6-diphenoxybenzonitrile (DPOBN) was prepared by condensation of 2, 6-dichlorobenzonitrile with phenol in NMP in the presence of KOH and K₂CO₃. A poly(arylether ether ketone ketone) (PEKK) containing cyano groups was synthesized by low temperature solution polycondensation of 2, 6-diphenoxybenzonitrile with terephthaloyl dichloride (TPC) in 1, 2-dichloroethane and in the presence of AlCl₃ and NMP. Effects of the molar ratio of DPOBN to TPC and the amounts of AlCl₃ and NMP on polycondensation were investigated. IR, DSC, TG, WAXD techniques were used to characterize the polymer. The results showed that the *T_g* of the polymer was 180 °C, 24 °C more than that of the PEKK (*T_g* = 156 °C) and the polymer was noncrystalline. The polymer has an excellent heat-resistance (*T_d* = 495 °C) and good solubility in DMF, NMP and DMSO.

Keywords poly(arylether ether ketone ketone), diphenoxybenzonitrile, terephthaloyl chloride, low temperature solution polycondensation