

含苯并咪唑酮结构双酚 A 型聚芳醚酮共聚物的制备和表征

王志鹏^{a,b} 王菲菲^{a,b} 王红华^a 周光远^{a*}

(^a中国科学院长春应用化学研究所,中国科学院生态环境高分子材料重点实验室 长春 130022;

^b中国科学院大学 北京 100049)

摘要 通过双酚 A-4,4'-二氟二苯甲酮-苯并咪唑酮(BPA-DFK-HBI)无规共聚得到一系列聚芳醚酮共聚物。采用亲核缩聚和 C—N 偶联缩聚的方法,获得了高相对分子质量聚合物。通过红外、核磁等技术手段表征了聚合物的结构,DSC、TGA 分析了聚合物的热性能。结果表明,随着苯并咪唑酮加入量的增大,共聚物对 DMF、NMP 等极性溶剂的耐溶剂性能得到提升,热稳定性增强,玻璃化转变温度(T_g)也明显提高, T_g 最高可达 236 °C。当苯并咪唑酮与双酚 A 的摩尔比大于 7:3 时,溶解性降低,反应出现前期沉淀,难以得到高相对分子质量的聚合物。

关键词 聚芳醚酮;苯并咪唑酮;双酚 A;共聚物;特种工程塑料

中图分类号:O633.5

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2015)05-0504-06

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2015.05.140330

聚芳醚酮^[1-3]是一类性能优异的特种工程塑料,作为高性能聚合物,几十年来一直受到广泛的关注,在航空航天、电子电器、机械化工以及医疗领域得到广泛应用^[4-7]。随着科学技术的发展,对聚芳醚酮的研究不断深入。近年来,针对聚芳醚酮的研究趋势主要为:a)聚芳醚酮的新结构单体的设计及其对聚合物性能的影响^[8];b)针对已有聚芳醚酮进行改性研究,提高聚合物的耐热性、拉伸性能和粘附力等性能,以达到聚芳醚酮的高性能化^[9-11],其中提高聚芳醚酮的耐热性的课题在这一领域具有极其重要的影响。聚芳醚酮的主要品种有聚醚醚酮(PEEK)、聚醚醚酮酮(PEEKK)、双酚 A 型聚芳醚酮^[12]、酞酐聚芳醚酮(PEK-C)^[13]和二氮杂萘酮聚芳醚酮(PPEK)^[14]等。其中前两种为结晶型聚芳醚酮,具有较高的熔点,可达 335 °C 以上,耐热性能优异,且具有较好的耐化学溶剂性质。后 3 种则为无定型聚芳醚酮,通常是由于在聚合物主链中引入大的侧基导致分子链无法有序排列,因此这类聚合物在氯仿、四氢呋喃(THF)和 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)等有机溶剂中具有良好的溶解性。双酚 A 型聚芳醚酮的玻璃化转变温度相对较低($T_g = 155$ °C),主链中两个亚苯基由脂肪族的异丙基连接,虽然耐溶剂性能较差,却具有较高的热稳定性,其失重 5% 的温度却高达 498 ~ 510 °C^[12, 15-16]。因此,改善双酚 A 型聚芳醚酮的耐热性和耐溶剂性能的工作意义重大。

针对聚合物的耐热性的改性方法主要有共混改性和共聚改性,本文通过共聚改性的方法,利用在双酚 A 型聚芳醚酮主链中引入苯并咪唑酮,采用溶液亲核缩聚和 C—N 偶联缩聚获得高相对分子质量聚芳醚酮共聚物。咪唑环的引入,不但可以大幅提升聚合物的耐热性,还可以提高聚合物的功能性。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

双酚 A(BPA),化学纯,北京市海淀新星试剂厂,真空干燥后使用;苯并咪唑酮(HBI),Alfa Aesar,98%,直接使用;4,4'-二氟二苯甲酮(DFK),工业级,纯度 99.9%,常州花山化工厂,直接使用;环丁砜(TMS),化学纯,天津光复试剂厂,苛性钠烧制后减压蒸馏;碳酸钾,化学纯,真空除水;碳酸钙,化学纯,真空除水;甲苯,化学纯,北京化工厂;*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc),化学纯,天津光复试剂厂,直接使用。

2014-09-24 收稿,2015-01-06 修回,2015-01-28 接受

吉林省科技发展计划基金(20130204029GX)资助项目

通讯联系人:周光远,研究员;Tel:0431-85262204;E-mail:gyzhou@ciac.ac.cn;研究方向:高性能聚合物的合成及功能化

乌氏粘度计(实验室自制);70 型傅里叶红外光谱仪(德国 Bruker 公司);400(400 MHz)型核磁共振谱仪(德国 Bruker 公司);DSC 1 型示差扫描量热分析仪(瑞士 Mettler Toledo 公司);TGA/DSC 1 型热重分析仪(瑞士 Mettler Toledo 公司);Instron-5869 型材料试验机(美国 Instron 公司)。

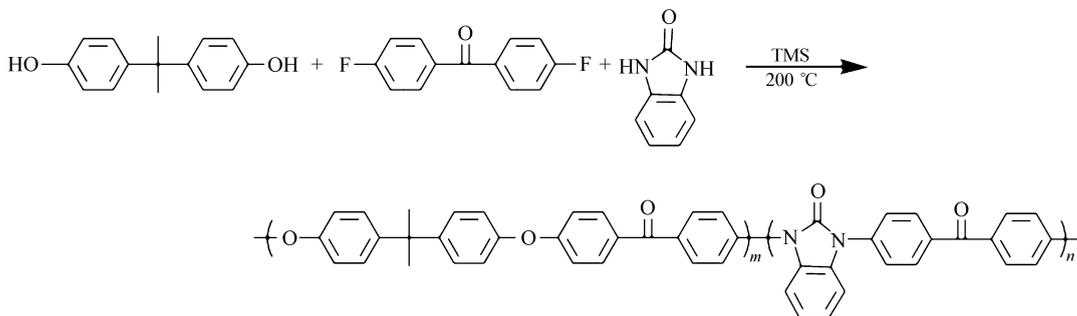
1.2 实验方法

本文中共聚物以 A_xI_y 的形式进行命名。其中 A 代表双酚 A, I 代表苯并咪唑酮, x 和 y 分别为双酚 A 和苯并咪唑酮物质的量。制备方法以双酚 A 和苯并咪唑酮投料比为 7:3(A7I3) 为例, 描述如下: 在装有 Dean-Stark 分水器、机械搅拌和通氮管的 100 mL 三口瓶中加入环丁砜 15 mL 作为溶剂, 加入苯并咪唑酮(0.402 g, 0.003 mol), 双酚 A(1.598 g, 0.007 mol) 和 4,4'-二氟二苯甲酮(2.182 g, 0.010 mol), 其中苯并咪唑酮和双酚 A 的物质的量之和等于加入的 4,4'-二氟二苯甲酮的物质的量。加入碳酸钾 2.736 g, 碳酸钙 1.000 g, 加入甲苯 12 mL 作为带水剂, 在 135 °C 下搅拌共沸带水, 反应 2 h, 除去带水剂。然后升温至 200 °C, 继续反应 4.5 h, 降温, 加入一定量的稀释剂 DMAc, 然后将产物转移至烧杯中静置过夜。以 280 mL 工业酒精、70 mL 去离子水和 10 mL 乙酸配制成沉淀液, 将反应产物在沉淀液中沉淀、过滤, 机械粉碎, 在索氏提取器中用水抽提 12 h 后, 干燥过夜, 得到粉末 3.523 g。聚合产物收率为 93%。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3), δ : 1.71, 6.98 ~ 7.03, 7.04, 7.25 ~ 7.29, 7.79, 7.87, 7.98, 8.08。FTIR, σ/cm^{-1} : 3037, 2969, 1726, 1656, 1596, 1498, 1389, 1242。差扫描量热分析测试方法: N_2 , 流速 200 mL/min, 测试温度区间 30 ~ 350 °C, 升、降温速率为 10 K/min, T_g 为二次升温曲线结果; 热重分析测试方法: N_2 气, 流速 20 mL/min, 测试温度区间 30 ~ 950 °C, 升温速率为 10 K/min; 拉伸试样制备方法: 将 2.0 g 共聚物溶解于 5 mL 氯仿、10 mL 1,2-二氯乙烷, 10 mL 1,1,2-三氯乙烷中, 经过滤、脱气后在玻璃板上流延得到均质薄膜。拉伸测试方法: 25 °C 下, 拉伸速率为 5 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 共聚物的合成

含苯并咪唑酮结构双酚 A 型聚芳醚酮共聚物的合成反应方程式如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Synthesis route of BPA-DFK-HBI copolymers

双酚 A 型聚芳醚酮是在典型的亲核缩聚反应条件下制备的, 在碳酸钾存在下, 可得到高相对分子质量聚合物^[12]; 苯并咪唑酮与活性的芳香卤代物的反应, 为 C—N 偶联缩聚反应, 在仅有碳酸钾存在的条件下难以得到高相对分子质量聚合物^[17], 并且由于苯并咪唑酮全芳香聚酮链刚性的原因, 在常见溶剂中溶解性较差, 聚合反应中易发生前期沉淀的现象, 聚合相对困难。本文通过引入碳酸钙, 氟离子在反应过程中形成 CaF_2 沉淀物, 成功制得 BPA-DFK-HBI 三元共聚物。聚合物的粘度测试方法为配制成 0.5% 的氯仿溶液, 在 (25 ± 0.1) °C 恒温条件下测试。氯仿中可溶的共聚物的特性粘度达到 0.53 dL/g 以上, 见表 1。随着苯并咪唑酮含量的增大, 共聚物在环丁砜中的溶解性越来越差, 特性粘度呈下降趋势, 当含量大于 70% 时, 聚合物溶解性差, 无法对粘度进行测试, 相对分子质量相对较低, 对热性能有一定影响, 见表 3。共聚物体系中, 苯并咪唑酮结构形成的 C—N 键部分取代双酚 A 聚芳醚酮的芳香醚键, 增强了聚合物主链刚性, 得到耐热性能更好的共聚物。

表 1 BPA-DFK-HBI 三元共聚物在氯仿中的比浓粘度

Table 1 Intrinsic viscosity of BPA-DFK-HBI copolymers in chloroform

Copolymer	A9I1	A8I2	A7I3	A6I4	A5I5	A4I6
$\eta_{sp} \cdot c^{-1} / (\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	1.35	1.17	1.05	0.98	0.85	0.53

2.2 共聚物的结构

在 BPA-DFK-HBI 三元共聚物的 FTIR(图 1)中,3037 cm^{-1} 为聚合物苯环上 C—H 伸缩振动吸收峰,2969 cm^{-1} 为甲基上 C—H 伸缩振动吸收峰,1726 cm^{-1} 为咪唑环上羰基 C=O 双键伸缩振动吸收峰,1656 cm^{-1} 为二苯酮上羰基 C=O 双键伸缩振动吸收峰。随着苯并咪唑酮含量增加,1726 cm^{-1} 吸收峰变强,1656 cm^{-1} 吸收峰变弱。

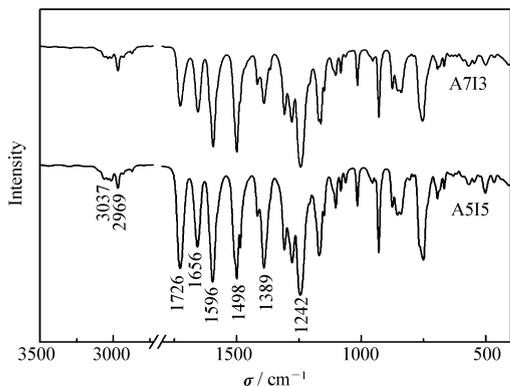
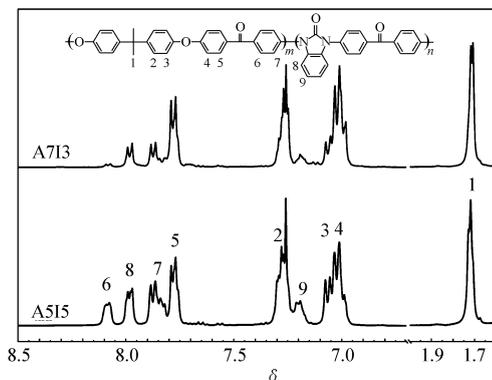


图 1 BPA-DFK-HBI 共聚物的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of BPA-DFK-HBI copolymers

图 2 BPA-DFK-HBI 共聚物的 ^1H NMR 谱图Fig. 2 ^1H NMR spectra of BPA-DFK-HBI copolymers

在 BPA-DFK-HBI 三元共聚物的 ^1H NMR(图 2)中, δ 1.71 处出现了甲基上 H 的共振峰。6,7 位 H 的化学位移与 4,5 位 H 的化学位移高,这是由于咪唑单元的影响,共轭体系范围增大,位移向低场移动。随着苯并咪唑酮加入量增大,6~9 位 H 的峰面积也逐渐增大。

2.3 共聚物的性能

2.3.1 共聚物的溶解性试验 双酚 A 型聚芳醚酮由于具有 2 个甲基侧基,阻碍了主链紧密堆砌,在氯仿、THF、DMF 中具有较好的溶解性,耐溶剂性能较差。本文考察了 BPA-DFK-HBI 三元共聚物在常见溶剂和极性溶剂中的溶解性,如表 2 所示。共聚物除在氯仿中保持了双酚 A 聚芳醚酮的溶解性外,在其它溶剂如极性溶剂 NMP、DMF、THF 等中溶解性显著下降,均不溶于芳香烷烃和丙酮中。溶解性的变化是由于共聚物中苯并咪唑酮含量增加导致的。苯并咪唑酮全芳香聚酮结构单元的刚性更强,共轭结构更大,其耐溶剂性能增强。因此,通过调节双酚 A 和苯并咪唑酮的投料比例,可得到具有一定耐溶剂性能的无定形聚芳醚酮树脂。

表 2 BPA-DFK-HBI 三元共聚物在几种溶剂中的溶解性

Table 2 Solubility of BPA-DFK-HBI copolymers in solvents

Copolymer	Solvent						
	THF	CHCl_3	NMP	DMSO	DMF	Toluene	Acetone
A9I1	+	+	+	+	+	-	-
A8I2	+	+	+	+	+	-	-
A7I3	+	+	+	+	+	-	-
A6I4	-	+	+	-	-	-	-
A5I5	-	+	-	-	-	-	-
A4I6	-	+	-	-	-	-	-
A3I7	-	-	-	-	-	-	-
A2I8	-	-	-	-	-	-	-
A1I9	-	-	-	-	-	-	-

2.3.2 共聚物的热性能分析 双酚 A 型聚芳醚酮的 T_g 为 155 °C^[12]。本文制备的 BPA-DFK-HBI 三元共聚物,热性能表征 DSC 和 TGA 曲线见图 3 和图 4,结果如表 3 所示。DSC 结果显示,共聚物仅存在一个玻璃化转变而无熔融转变,为无定形聚芳醚酮。随着苯并咪唑酮加入量的增大,共聚物的 T_g 从 165 ~ 236 °C 逐渐增大,当加入量超过 70% 时, T_g 的提高变得不明显。这可能是由于聚合物在环丁砜体系中溶解度小,发生前期沉淀,相对分子质量低导致的。

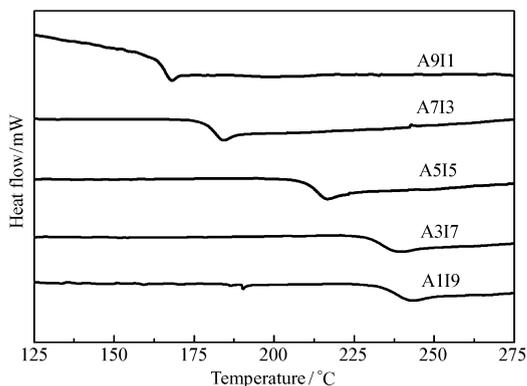


图3 共聚物 BPA-DFK-HBI 的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of BPA-DFK-HBI copolymers

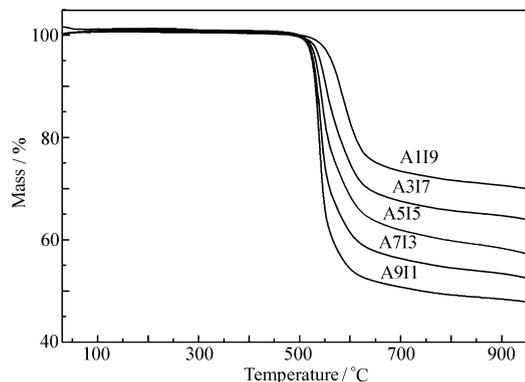


图4 共聚物 BPA-DFK-HBI 的 TGA 曲线

Fig. 4 TGA curves of BPA-DFK-HBI copolymers

表 3 BPA-DFK-HBI 三元共聚物的耐热性

Table 3 Heat-resistant properties of BPA-DFK-HBI copolymers

Copolymer	T_g /°C	T_{onset} /°C	$T_{-5\%}$ /°C	T_{max} /°C	C_y /%
A9I1	165	526	525	540	48.31
A7I3	180	526	526	542	53.29
A5I5	212	526	532	543	58.23
A3I7	233	529	535	550	63.16
A1I9	236	548	556	581	66.82

T_g : glass transition temperature, T_{onset} : onset temperature of degradation; $T_{-5\%}$: temperature when 5% mass loss was found, T_{max} : temperature of max rate occurred, C_y : char yield at 900 °C.

BPA-DFK-HBI 三元共聚物的 TGA 结果表明,随着苯并咪唑酮加入量增大,5% 热失重温度和残炭率均呈现升高的趋势。当苯并咪唑酮的加入量大于 50% 时,5% 热失重温度为 532 °C,比双酚 A 型聚芳醚酮提高了 22 °C,900 °C 时的残炭率大于 58.23%。表明苯并咪唑酮的加入,显著增强了共聚物的热稳定性和耐烧蚀特性。这是由于聚合物主链中引入苯并咪唑酮结构后,共轭结构范围更大,导致热稳定性增强。

2.3.3 共聚物的拉伸性能分析 双酚 A 型聚芳醚酮经共聚改性所得聚合物采用流延法得到 20 ~ 30 μm 的均质透明薄膜,在 Instron 5869 型材料试验机上对其力学性能进行测试,见表 4。

表 4 BPA-DFK-HBI 三元共聚物薄膜的拉伸性能

Table 4 Tensile properties of films of BPA-DFK-HBI copolymers

Copolymer	Tensile strength/MPa	Elastic modulus/GPa	Breaking elongation rate/%
A9I1	76.6	2.9	14.8
A8I2	75.1	2.8	4.9
A7I3	76.5	2.7	3.4
A6I4	76.0	2.7	3.8

共聚物的拉伸性能规律性不强,但拉伸强度高于 75.1 MPa,强度模量高于 2.7 GPa,断裂伸长率高于 3.4%。共聚物呈现较好的力学性能,主要是由于芳香性聚合物主链及高相对分子质量导致的。

3 结 论

苯并咪唑酮、二氟二苯甲酮和双酚 A 通过溶液亲核缩聚和 C—N 偶联缩聚反应得到一系列聚芳醚酮共聚物。与双酚 A 型聚芳醚酮相比,该共聚物具有优异的热稳定性和耐溶剂性能。当苯并咪唑酮加入量大于 30% (占总质量分数的 9.6%) 时,具有优良耐溶剂性能, T_g 可提高 25 °C, 该系列共聚物可以通过调节单体中苯并咪唑酮的含量调控共聚物的 T_g , 实现热性能的可调控性。共聚物的拉伸强度高于 75.1 MPa, 弹性模量大于 2.7 GPa, 有望作为特种工程塑料在航空航天、电子电器等领域得到应用。

参 考 文 献

- [1] RAO Xianhua, CAO Min, DAI Jingqi, *et al.* Production, Application and Development Prospects of Special Engineering Plastic Polyaryletherketone at Home and Abroad[J]. *China Plast Ind*, 2012, **40**(9):18-22 (in Chinese).
饶先花, 曹民, 代惊奇, 等. 国内外特种工程塑料聚芳醚酮的生产、应用及发展前景[J]. *塑料工业*, 2012, **40**(9):18-22.
- [2] XU Limin, ZHAO Jianfeng, LEI Yuping, *et al.* Application and Properties of Special Engineering Plastic PAEK[J]. *Plast Sci Technol*, 2006, **34**(5):66-68 (in Chinese).
徐利敏, 赵剑锋, 雷玉平, 等. 特种工程塑料 PAEK 的性能及应用[J]. *塑料科技*, 2006, **34**(5):66-68.
- [3] McGrail P T. Polyaramatics[J]. *Polym Int*, 1996, **41**(2):103-121.
- [4] LEI Yi. Selection Plastics Used in Aeroplane and Aerospace Industry[J]. *Eng Plast Appl*, 2000, **28**(11):34-36 (in Chinese).
雷毅. 航天航空工业用塑料的选材[J]. *工程塑料应用*, 2000, **28**(11):34-36.
- [5] DAI Hua, GUAN Rong, WANG Lijuan. The Research Progress of Sulfonated Polysulfone Proton Exchange Membrane for Fuel Cells[J]. *Prog Chem*, 2006, **18**(1):36-44 (in Chinese).
代化, 管蓉, 汪丽娟. 燃料电池用磺化聚砜类质子交换膜研究[J]. *化学进展*, 2006, **18**(1):36-44.
- [6] Murari A, Barzon A. Comparison of New PEEK[®] Seals with Traditional Helicoflex for Ultra High Vacuum Applications[J]. *Vacuum*, 2003, **72**(3):327-334.
- [7] LIU Jingang, FAN Lin, YANG Shiyong. Applications and Market of the Special Engineering Plastics[J]. *China Synth Resin Plast*, 2005, **22**(6):67-70 (in Chinese).
刘金刚, 范琳, 杨士勇. 特种工程塑料市场与应用[J]. *合成树脂及塑料*, 2005, **22**(6):67-70.
- [8] PANG Jinhui, ZHANG HaiBo, JIANG Zhenhua. Synthesis, Molecular Design and Properties of Poly(arylene ether ketone) Resins[J]. *Acta Polym Sin*, 2013, **6**:705-721 (in Chinese).
庞金辉, 张海博, 姜振华. 聚芳醚酮树脂的分子设计与合成及性能[J]. *高分子化学*, 2013, **6**:705-721.
- [9] HE Wei, XING Tong, LIN Wei, *et al.* Progress in Research of Modification of High Performance Special Engineering Plastics[J]. *China Plast Ind*, 2008, **36**(s):34-36 (in Chinese).
何伟, 邢彤, 林伟, 等. 高性能特种工程塑料改性研究进展[J]. *塑料工业*, 2008, **36**(增刊):34-36.
- [10] JIA Baozhu, WANG Honghua, CUI Shanzi, *et al.* The Chloromethylation of a Phenolphthalein Polyetherketone Resin[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2011, **28**(9):1006-1011 (in Chinese).
贾宝珠, 王红华, 崔善子, 等. 无定型酚酞聚芳醚酮的氯甲基化改性[J]. *应用化学*, 2011, **28**(9):1006-1011.
- [11] WANG Honghua, GUAN Xinghua, WANG Zhipeng, *et al.* Synthesis of Phenolphthalein Poly(ether ketone) with Epoxy Side Group and Its Self-Curing[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2013, **30**(8):974-976 (in Chinese).
王红华, 关兴华, 王志鹏, 等. 含环氧侧基酚酞聚芳醚酮的合成及自固化[J]. *应用化学*, 2013, **30**(8):974-976.
- [12] ZHAO Xiaogang, JI Kejian, DENG Weihua, *et al.* Synthesis and Characterization of Poly(aryl ether ketone) Containing Bisphenol A[J]. *Eng Plast Appl*, 2009, **37**(3):80-83 (in Chinese).
赵晓刚, 冀克俭, 邓卫华, 等. 双酚 A 型聚芳醚酮的合成与表征[J]. *工程塑料应用*, 2009, **37**(3):80-83.
- [13] ZHANG Haichun, CHEN Tianlu, YUAN Yagui. Synthesis of a Novel Polyetheretherketone Containing Phthalein Cardio Side Group:CN, 85108751. A[P], 1985-11-25 (in Chinese).
张海春, 陈天禄, 袁雅桂. 合成带有酞侧基的新型聚醚醚酮:中国, 85108751. A[P], 1985-11-25.
- [14] Chen L Z, Jian X G, Liu Y J, *et al.* Synthesis and Characterization of Poly(aryl ether ketone) Containing Biphenylphthalazinone Moiety[J]. *Chinese J Polym Sci*, 1999, **17**(5):495-497.
- [15] Hergenrother P M, Jensen B J, Havens S J. Poly(arylene ethers)[J]. *Polymer*, 1988, **29**(2):358-369.
- [16] ZHAO Xiaogang, CUI Botao, DENG Weihua, *et al.* Kinetic Studies on Thermal Degradation of Poly(aryl ether ketone) Containing BPA[J]. *J Eng Plast Appl*, 2009, **37**(12):57-60 (in Chinese).
赵晓刚, 崔伯涛, 邓卫华, 等. 双酚 A 型聚芳醚酮的热分解动力学研究[J]. *工程塑料应用*, 2009, **37**(12):57-60.

- [17] Aabid A. Mir, Sumiko Matsumura, Antisar R. Hlil, *et al.* Synthesis and Properties of Polymers Containing 2*H*-benzimidazol-2-one Moieties; Polymerization *via* N—C Coupling Reactions[J]. *ACS Macro Lett*, 2012, (1):194-197.

Preparation and Characterization of Poly(aryl ether ketone) Containing Bisphenol A and Benzimidazolone

WANG Zhipeng^{a,b}, WANG Feifei^{a,b}, WANG Honghua^a, ZHOU Guangyuan^{a*}
(^aKey Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;
^bUniversity of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract A series of random copolymers of poly(aryl ether ketone) was prepared by copolymerization of bisphenol A, 4,4'-difluorobenzophenone and benzimidazolone (BPA-DFK-HBI). High relative molecular mass copolymers were prepared *via* the nucleophilic polycondensation and C—N coupling polycondensation. The structure of the copolymers was characterized by FTIR and ¹H NMR. The heat resistant properties of the copolymers were studied by DSC and TGA. As the feed ratio of benzimidazolone and bisphenol A increases, the solvent resistance properties of copolymers are improved in polar solvents such as DMF and THF. The thermal stability is enhanced, and the T_g is significantly increased to as high as 236 °C. It is difficult to obtain high relative molecular mass polymer when the molar ratio of benzimidazolone and bisphenol A is higher than 7:3 because precipitation occurs in the early stage of the reaction due to the poor solubility of copolymers.

Keywords poly(aryl ether ketone); benzimidazolone; bisphenol A; copolymer; special engineering plastics

Received 2014-09-24; Revised 2015-01-06; Accepted 2015-01-28

Jilin Province Science and Technology Development Program(No.20130204029GX)

Corresponding author: ZHOU Guangyuan, professor; Tel: 0431-85262204; E-mail: gyzhou@ciac.ac.cn; Research interests: synthesis and functionalization of high performance polymer.