

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.06.001

联苯基双二氮杂萘酮共聚芳醚砜酮合成与性能

陈曦¹, 刘程^{1,2}, 顾宏剑¹, 刘乾¹, 张守海^{1,2}, 蹇锡高^{1,2}

(1.大连理工大学化工学院高分子材料系,辽宁大连 116024; 2.辽宁省高性能树脂材料专业技术创新中心,辽宁大连 116012)

摘要:以4,4'-二苯基联二氮杂萘酮(DBD),4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮(DHPZ),4,4'-二氟二苯酮(DFK),4,4'-二氟二苯砜(DFS)为单体,进行高温溶液缩聚反应,DBD与DHPZ两种类双酚单体的物质的量比为8:2,通过调节DFK与DFS的配比,合成了一系列含联苯基双二氮杂萘酮联苯结构共聚芳醚砜酮(PPDESKs)树脂。采用核磁共振氢谱、傅里叶变换红外光谱和广角X射线衍射等表征了PPDESKs的分子结构,并通过差示扫描量热仪和热重分析仪研究了该系列PPDESKs的热性能。结果表明,PPDESKs的玻璃化转变温度(T_g)为322~362℃,随砜基含量的提高而升高,氮气气氛下的初始分解温度为443~468℃,5%热失重温度最高可达505℃。对PPDESKs进行溶解性能测试,发现其可溶解在四氯乙烷和N-甲基吡咯烷酮强极性非质子有机溶剂中。采用溶液浇铸法制膜,并测试了聚合物薄膜的拉伸性能,聚合物薄膜的拉伸弹性模量为0.90~1.47 GPa,随砜基含量增加而增加;拉伸强度为72~82 MPa,断裂伸长率为8.39%~18.92%,且随着酮羰基含量的增加而增大。

关键词:联苯基双二氮杂萘酮;聚芳醚砜酮;溶液缩聚;热性能;溶解性能;拉伸性能

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)06-0001-08

Synthesis and Properties of Copoly(aryl ether sulfone ketone)s Containing Biphenyl-bisphthalazinone Structure

Chen Xi¹, Liu Cheng^{1,2}, Gu Hongjian¹, Liu Qian¹, Zhang Shouhai^{1,2}, Jian Xigao^{1,2}

(1. Department of Polymer Materials, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. Technology Innovation Center of High Performance Resin Materials, Dalian 116012, China)

Abstract : The high-temperature solution polycondensation of diphenyl-bisphthalazin-dione (DBD), 4-(4-hydroxy-phenyl)-2H-phthalazin-1-one (DHPZ), 4,4'-difluorodiphenylketone (DFK), and 4,4'-difluorodiphenyl sulfone (DFS) was carried out, and the molar ratio of DBD to DHPZ biphenol-like monomers was 8:2. By adjusting the molar ratio of DFK to DFS, a series of copoly (aryl ether sulfone ketone) containing diphenyl-bisphthalazin-dione structure (PPDESKs) were synthesized. The molecular structures of the PPDESKs were characterized by nuclear magnetic resonance hydrogen spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and wide-angle X-ray diffraction, and the thermal properties of PPDESKs were investigated by differential scanning calorimetry and thermal gravimetric analyzer, with the glass transition temperature (T_g) in the range of 322–362 °C which increases with the increase of sulfone content, initial decomposition temperature between 443 °C and 468 °C in nitrogen atmosphere, and 5% mass loss temperature up to 505 °C. Conduct solubility of PPDESKs was tested. It is found that the resultant copolymers exhibited good solubility in strong polar aprotic organic solvents, such as tetrachloroethane and N-methyl pyrrolidone. The polymer films were prepared by solution casting method, and their tensile properties were tested. And the tensile modulus of the polymer films is ranged from 0.90 GPa to 1.47 GPa, decreasing with the increase of sulfone group content. However, the tensile strength and the elongation at break of the polymer films are in the range of 72–82 MPa and 8.39%–18.92%, respectively, enhancing with the increase of ketone carbonyl group content.

Keywords : diphenyl-bisphthalazin-dione ; poly(aryl ether sulfone ketone) ; solution polycondensation ; thermal property ; solubility ; tensile property

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(91860204),中央高校基本科研业务费资助项目(DUT22LAB605),辽宁省应用基础研究计划项目(22JH2/101300232)

通信作者: 刘程,研究员,主要研究方向为高性能树脂及其复合材料

收稿日期: 2023-03-30

引用格式: 陈曦,刘程,顾宏剑,等.联苯基双二氮杂萘酮共聚芳醚砜酮合成与性能[J].工程塑料应用,2023,51(6):1–8.

Chen Xi, Liu Cheng, Gu Hongjian, et al. Synthesis and properties of copoly(aryl ether sulfone ketone)s containing biphenyl-bisphthalazinone structure[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(6): 1–8.

碳纤维增强高性能热塑性树脂基复合材料具有轻质、耐高温、耐腐蚀、高强度、抗冲击、可二次成型回收等特点,广泛应用于航空航天、国防工业、汽车制造、海洋船舶等领域^[1-2],碳纤维增强聚芳醚热塑性树脂基复合材料是其中一类重要的高性能热塑性树脂基复合材料,例如碳纤维增强聚醚醚酮(PEEK)、碳纤维增强聚醚砜(PES)等。然而,目前已知的商品化高性能聚芳醚热塑性树脂耐热等级不足,无法兼顾优异耐热性和良好溶解性,影响其复合材料的耐热性能和加工性,因此亟需开发耐温等级更高的可溶性聚芳醚热塑性树脂基体,以满足其应用需求^[3]。

Jiang等^[4]使用环状低聚物的开环聚合将酚酞引入到主链中,制备了含有酚酞结构的聚亚芳醚砜(PES-C),玻璃化转变温度(T_g)为229℃,由于其大侧基的存在,改善了树脂的溶解性。张兴迪等^[5]以4,4'-二氟二苯基磷氧、4,4'-二氟二苯酮(DFK)与酚酞缩聚合成一系列含磷聚芳醚砜共聚物,其最高 T_g 为270℃,耐热性能还有待于进一步提升。

笔者所在团队将扭曲、非共平面的二氮杂萘酮联苯结构引入到聚芳醚主链中,合成了系列杂萘联苯结构聚芳醚砜树脂,其 T_g 最高可达305℃,兼具优异的耐热性和良好的溶解性。党欣欣等^[6]在分子主链中引入了双酚A结构,合成系列双酚A型聚芳醚砜树脂,改善了聚合物的流变性能,其 T_g 可达257℃;刘乾等^[7]将4,4'-二苯基联二氮杂萘酮(DBD),4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮(DHPZ)与1,4-二(4-氟苯甲酰基)苯(BFBB)进行共聚,探究了不同侧苯基位置对聚芳醚砜树脂性能的影响,其 T_g 可达296℃;为了进一步提高热塑性树脂的耐温等级,张胜男等^[8]在聚芳醚树脂中进一步引入了含醚键双二氮杂萘酮结构,合成了一系列含醚键双二氮杂萘酮聚芳醚砜树脂,在极性非质子有机溶剂中具有良好的溶解性,并且具有优异的耐热性能(T_g 可达324℃)。

Bao等^[9]研究发现,分子主链中侧苯基的大量引入会降低树脂的耐热稳定性。为了进一步提高聚芳醚树脂的 T_g ,同时兼顾良好的耐热稳定性、溶解性、加工性和力学性能,笔者以联苯基双二氮杂萘酮类双酚为共聚单体,通过与DHPZ,4,4'-二氟二苯砜(DFS)和DFK共缩聚,合成了一系列含联苯基双二氮杂萘酮结构聚芳醚砜(PPDESKs),探究聚

合物结构对PPDESKs耐热性能、力学性能、溶解性及亲水性的影响规律,为该系列耐高温热塑性树脂在航空航天、石油化工、能源等领域的应用提供理论基础^[10]。

1 实验部分

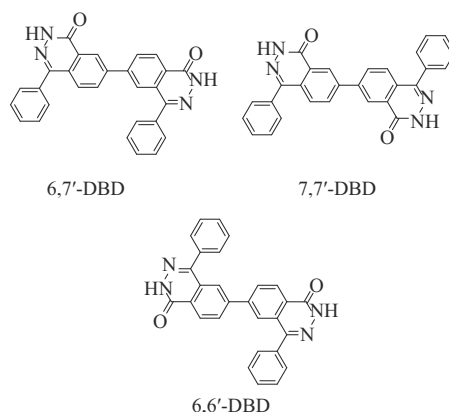
1.1 主要原材料

DBD:自制^[7],结构式如图1所示;

DHPZ:大连宝力摩新材料有限公司;

DFK,DFS:纯度99%,上海麦克林生化科技有限公司;

环丁砜(纯度98%)、乙醇(纯度95%)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP,纯度99%)、无水碳酸钾(纯度99%):阿拉丁试剂(上海)有限公司,无须提纯直接使用。



图中6,7'-DBD全称为4,4'-二苯基-6,7'-联苯砜-1,1'-(2H,2'H)-二酮;
7,7'-DBD全称为4,4'-二苯基-7,7'-联苯砜-1,1'-(2H,2'H)-二酮;
6,6'-DBD全称为4,4'-二苯基-6,6'-联苯砜-1,1'-(2H,2'H)-二酮

图1 DBD单体结构式

1.2 主要仪器及设备

核磁共振波谱仪:Bruker Avance II 400型,德国Bruker公司;

核磁共振波谱仪:Varian DLG 40003030709型,美国瓦里安医疗系统公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:NEXUS EURO型,美国赛默飞世尔科技公司;

元素分析仪:UNICUBE型,德国Elementar公司;

广角X射线衍射(WAXRD)仪:Smart Lab 9KW型,日本理学公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪:1260 infinity II型,美国安捷伦公司;

热重(TG)分析仪:METTLER TGA 1 SF/1100型,瑞士梅特勒托利多公司;

差示扫描量热(DSC)仪:METTLER DSC 1/500

型,瑞士梅特勒托利多公司;

电子万能试验机:Instron 5942 型,美国英斯特朗公司;

水接触角测试仪:POAREACH JC2000D2W 型,中国上海中晨数字技术设备有限公司。

1.3 试样制备

(1) PPDESKs 的合成。

采用高温溶液聚合的方法^[11]合成了系列 PPDESKs 树脂,其聚合反应式如图 2 所示。具体合成过程以 PPDESK8273 为例,其代号中的数字 8 和 2 代表 DBD 和 DHPZ 在类双酚单体中的物质的量比

为 8:2,数字 7 和 3 代表 DFS 和 DFK 在双卤单体中的物质的量比为 7:3,其余类同。精准称量 DBD (8 mmol), DHPZ (2 mmol), DFS (7 mmol), DFK (3 mmol) 和碳酸钾(14 mmol),并将其与溶剂环丁砜(7.5 mL)和带水剂甲苯先后加入到带有机机械搅拌的 100 mL 三口烧瓶中,在氮气的保护下搅拌并加热至 140 °C,回流带水 3 h 后除去甲苯,然后逐步升温至 195 °C 聚合 8 h。反应结束后将产物沉降于添加少量盐酸的 400 mL 热水中,得到聚合物粗产物。将粗产物溶于 NMP 中,经过滤后沉降于 400 mL 乙醇中,干燥后得到精制聚合物 PPDESK8273。

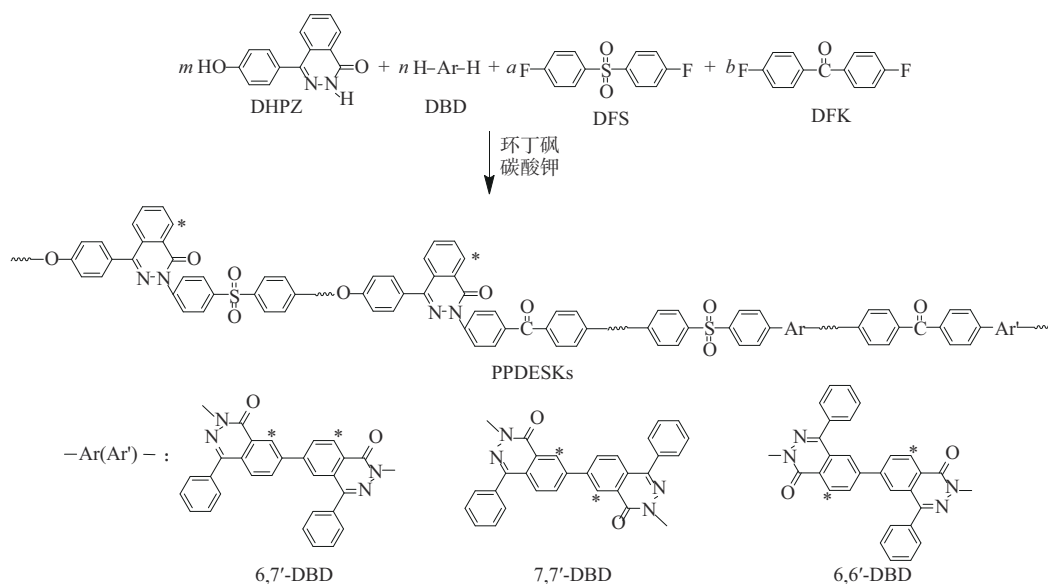


图2 PPDESKs树脂合成示意图

(2) PPDESKs 薄膜的制备。

以 NMP 为溶剂,配置质量浓度 10% 的 PPDESKs 的聚合物溶液,采用溶液浇铸法于玻璃板上刮制成膜。60 °C 下蒸发溶剂,将玻璃板转移至 120 °C 真空烘箱中以除去残余溶剂,将玻璃板浸于水中脱模后干燥即得 PPDESKs 薄膜。

1.4 测试与表征

(1)核磁共振氢谱(¹H NMR)表征。

采用 Bruker Avance II 400 型核磁共振波谱仪对单体 DBD 进行结构表征,将待测样品真空干燥 10 h 以上后溶于氘代二甲亚砜进行测试。采用 Varian DLG 40003030709 型核磁共振波谱仪对 PPDESKs 树脂进行结构表征,将干燥后的样品溶于含氘代四氯乙烷,测试其二维核磁相关氢谱(¹H-¹H gCOSY)和 ¹H NMR 谱图。

(2) FTIR 表征。

利用 FTIR 仪在 4 000~400 cm⁻¹ 扫描范围内进行透射法红外表征。

(3)元素分析。

取 2~3 mg 精制后的 PPDESKs 聚合物样品于元素分析仪中进行测试,取 2 次测试结果平均值为最终结果。

(4) WAXRD 表征。

采用 WAXRD 仪记录 PPDESKs 在 5°~50° 的衍射行为,以 Cu-Kα 为辐射源(45 kV, 200 mA),扫描速度为 10°/min,表征聚合物的聚集态结构。

(5) GPC 测试。

取 1 mg 待测样品溶于 1 mL 色谱纯 NMP 中,待完全溶解过滤后,进行高温 GPC 测试,测试温度 80 °C。

(6)特性黏度测试。

以 NMP 为溶剂,将聚合物配置成 0.125 g/mL 溶

液,在25℃恒温水浴中采用乌氏黏度计测量PPDESKs的特性黏度。

(7) TG分析。

测试温度范围为30~800℃,在氮气氛围下,气体流动速度均为50 mL/min,以20℃/min为升温速率进行测试。

(8) DSC分析。

取5~10 mg干燥样品置于坩埚中压实,以20℃/min为升温速率,氮气气氛下(气体流速50 mL/min),将样品从30℃升温至400℃,消除热历史,再以20℃/min速率降温至30℃,然后二次升温扫描,测试温度范围为30~400℃,升温速率为20℃/min。

(9)溶解性测试。

取25 mg精制干燥后的聚合物样品,置于1 mL待测溶剂中,在室温下观察其溶解状态。

(10)拉伸性能测试。

采用电子万能试验机在25℃下测试PPDESKs膜(20 mm×6 mm×0.06 mm)的拉伸性能,拉伸速率为5 mm/min,传感器压力为50 N,每批次测试5个样品,取平均值,以消除误差。

(11)聚合物水接触角测试。

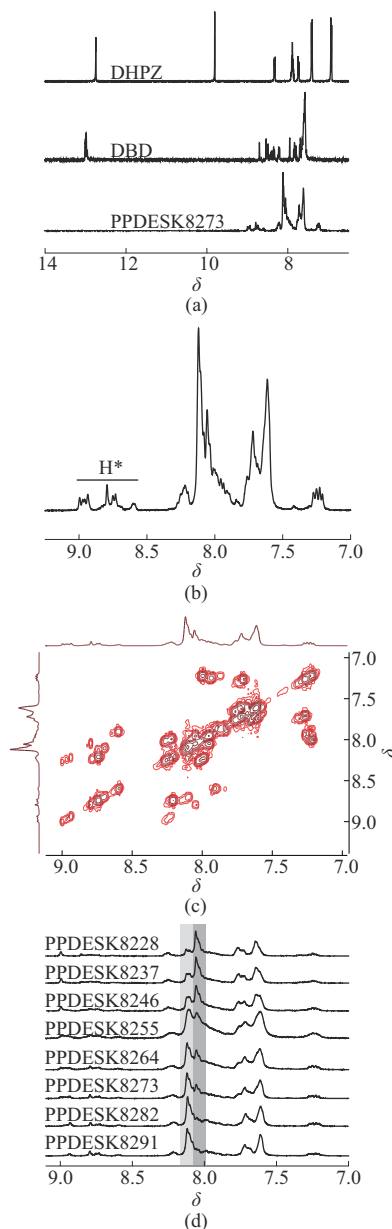
通过水接触角测试仪将水滴到PPDESKs膜上来测定聚合物膜的水接触角。

2 结果与讨论

2.1 PPDESKs的¹H NMR谱图

采用高温溶液聚合,合成了系列PPDESKs并采用¹H NMR表征了聚合物的结构,见图3。以聚合物PPDESK8273的¹H NMR谱图为例,由图3a看出,经过聚合反应后,相比于类双酚单体DBD和DHPZ在化学位移 δ 为12.75,13.0,9.80附近出现活泼氢(O—H和N—H)的化学位移峰,聚合物在该位置没有出现氢质子化学位移峰,表明DHPZ及DBD单体中的O—H和N—H已发生亲核取代逐步聚合反应,且DBD三种同分异构体具有类似的反应活性,能够进行亲核取代反应合成PPDESKs。

由于DBD单体存在3种同分异构体,聚合物中共存在6种不同的结构单元,聚合物结构复杂,因此即使通过聚合物二维¹H NMR也无法对所有化学位移峰进行准确归峰。尽管如此,从共聚物的¹H NMR及二维¹H-¹H gCofsy谱图中可以看出,二氮杂萘酮结构中的迫位氢(H*,如图2)由于受相邻酮羰



a—DHPZ,DBD单体和PPDESK8273对比¹H NMR谱图;
b—PPDESK8273的局部放大¹H NMR谱图;c—PPDESK8273
的¹H-¹H gCofsy二维谱图;d—系列PPDESKs的¹H NMR谱图

基的吸电子效应和位阻效应,均处于低场(8.5~9.0)(图3b)。通过¹H-¹H gCofsy谱图(图3c)可以看到,迫位氢在7.9~8.3处存在耦合,可归属于迫位氢的邻位氢质子的化学位移;此外,从图3d可以看出,随着聚合物砜酮比的改变,8.12与8.05处的峰积分面积之比也随之变化,可分别归属于砜基、酮羰基相邻苯环上的氢,这是由于砜基比酮羰基吸电子能力更强,砜基相邻苯环上氢质子化学位移处于相对更低场(δ =8.12)出峰,而酮羰基相邻苯环氢质子处于相对略高场(δ =8.05)。然而从¹H-¹H gCofsy谱图中可

以看到,此位置仍存在其它芳环上的氢质子化学位移,因此,无法在核磁谱图中对共聚物中砜基与酮羰基物质的量比进行准确定量归属。

2.2 PPDESKs的FTIR谱图

为了进一步验证PPDESKs的结构,利用FTIR对聚合物进行分析,如图4所示。图4中,PPDESKs在 $3\ 300\sim 3\ 500\text{ cm}^{-1}$ 附近处没有吸收峰,表明单体中的—NH和—OH基团基本完全反应。而在 $1\ 665\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 610\text{ cm}^{-1}$ 处为C=O和C=N的特征吸收峰,且峰面积比例基本保持不变; $1\ 245\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰归属于芳醚键C—O—C的特征吸收峰,在 $1\ 275\text{ cm}^{-1}$ 处出现了C—N—C的特征吸收峰,而在 $1\ 103$, $1\ 150\text{ cm}^{-1}$ 处出现砜基的对称伸缩振动吸收峰,该吸收峰相对峰强随着聚合物中砜基含量的提高而逐渐增强。FTIR分析结果进一步证明了DBD和DHPZ具有类似双酚的反应活性,成功地将联苯基双二氮杂萘酮结构引入到共聚芳醚砜酮的分子主链中,合成了系列含联苯基双二氮杂萘酮结构的聚

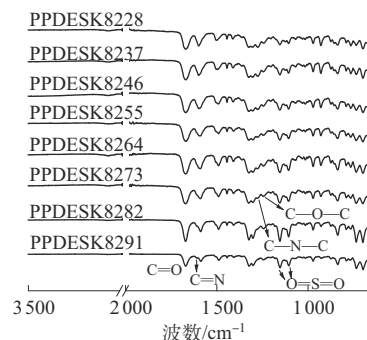


图4 PPDESKs的FTIR谱图

芳醚砜酮树脂。

2.3 PPDESKs元素分析

聚合物PPDESKs的元素分析结果见表1。由表1看出,随着聚合物主链中的酮羰基含量增加、砜基比例含量减少,C,H,N元素质量分数逐渐增加,S元素质量分数(实际值)从5.15%逐渐下降至1.25%,且该聚合物的C,H,N,S元素含量测试值与理论计算结果相对偏差均很小,进一步证明聚合物的结构与设计一致。

表1 PPDESKs元素分析结果

聚合物	化学式	元素质量分数/%							
		理论值				实际值			
		C	H	N	S	C	H	N	S
PPDESK8291	$(\text{C}_{373}\text{H}_{226}\text{O}_{37}\text{N}_{36}\text{S}_9)_n$	73.55	3.71	8.28	4.73	71.35	4.10	7.72	5.15
PPDESK8282	$(\text{C}_{374}\text{H}_{226}\text{O}_{36}\text{N}_{36}\text{S}_8)_n$	74.18	3.74	8.33	4.23	72.40	4.03	7.66	4.72
PPDESK8273	$(\text{C}_{375}\text{H}_{226}\text{O}_{35}\text{N}_{36}\text{S}_7)_n$	74.83	3.76	8.38	3.72	73.13	3.97	8.13	4.01
PPDESK8264	$(\text{C}_{376}\text{H}_{226}\text{O}_{34}\text{N}_{36}\text{S}_6)_n$	75.48	3.78	8.43	3.21	73.85	3.98	7.82	3.56
PPDESK8255	$(\text{C}_{377}\text{H}_{226}\text{O}_{33}\text{N}_{36}\text{S}_5)_n$	76.14	3.80	8.48	2.69	75.55	3.95	8.22	3.20
PPDESK8246	$(\text{C}_{378}\text{H}_{226}\text{O}_{32}\text{N}_{36}\text{S}_4)_n$	76.80	3.83	8.53	2.17	75.79	3.97	8.05	2.69
PPDESK8237	$(\text{C}_{379}\text{H}_{226}\text{O}_{31}\text{N}_{36}\text{S}_3)_n$	77.48	3.85	8.59	1.64	76.57	3.95	8.01	1.85
PPDESK8228	$(\text{C}_{380}\text{H}_{226}\text{O}_{30}\text{N}_{36}\text{S}_2)_n$	78.16	3.87	8.64	1.10	77.69	4.00	8.20	1.25

2.4 PPDESKs相对分子质量及分子量分布

为了表征聚合物的分子量,对所合成的PPDESKs进行了GPC及特性黏度测试,表2是双卤不同单体投料比下PPDESKs系列共聚物的相对分子质量及特性黏度的数据[由于DFS/DFK物质的量

表2 PPDESKs的单体含量、相对分子质量和特性黏度

聚合物	DFS/DFK 物质的量比	$\eta_{\text{int}}/(\text{dL}\cdot\text{g}^{-1})$	$\bar{M}_n(\times 10^3)$	$\bar{M}_w(\times 10^3)$	PDI
PPDESK8291	9/1	0.89	51.1	84.4	1.65
PPDESK8282	8/2	0.63	33.0	60.1	1.82
PPDESK8273	7/3	0.55	23.1	39.7	1.72
PPDESK8264	6/4	0.55	22.7	42.5	1.87
PPDESK8255	5/5	0.48	16.7	31.2	1.87
PPDESK8246	4/6	—	15.2	21.6	1.42
PPDESK8237	3/7	—	30.9	50.0	1.62
PPDESK8228	2/8	—	20.3	28.8	1.42

注: η_{int} 为特性黏度,测试溶剂为NMP; $\bar{M}_n$ 为数均分子量; $\bar{M}_w$ 为重均分子量;PDI为分子量分布指数。

比(砜酮比)低于1(即5/5)时,所合成的聚合物在室温下无法完全溶解于NMP,故只测试了砜酮比为5/5~9/1时的特性黏度数据]。从表2可以看出,制备的PPDESKs的数均分子量处在 $15.2\times 10^3\sim 51.1\times 10^3$ 范围内,分子量分布指数在1.6左右,这是由于精制过程将较低分子量的分子过滤掉导致分子量分布指数较低,特征黏度在0.6 dL/g左右。从表2看出,随着二氟砜的引入,更有利于得到高分子量的聚合物,这是由于DBD单体中的—NH活性比DHPZ单体活泼氢活性相对较低,而二氟砜的高活性有助于提升亲核取代反应的整体活性,从而得到更高分子量聚合物。

2.5 PPDESKs的WAXRD分析

为了研究联苯基双二氮杂萘酮结构对共聚芳醚砜酮聚集态的影响,采用WAXRD对PPDESKs进

行表征,如图5所示。图5中,在 $12.0^{\circ}\sim 30.0^{\circ}$ 范围内出现了典型的弥散峰。这表明PPDESKs为无定形结构,一方面是由于联苯基双二氮杂萘酮和二氮杂萘酮结构单元的扭曲、非共平面结构打破分子链的对称性和规整性;另一方面,采用“一步投料法”进行共聚,多种结构单元抑制了分子链的有序规整排列,从而阻碍了聚合物的结晶行为,使其呈现无定形态结构。

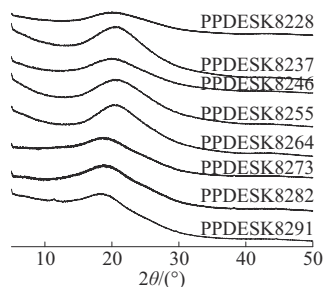


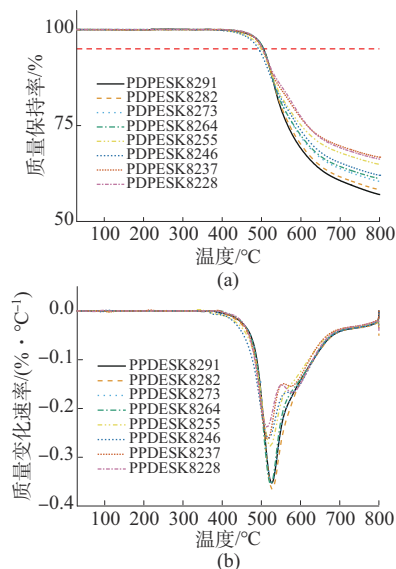
图5 PPDESKs的WAXRD谱图

2.6 PPDESKs的热性能

通过TG和DSC对PPDESKs树脂的热性能进行表征,聚合物在氮气气氛下的TG曲线及其一阶微分(DTG)曲线如图6所示,在氮气气氛下的具体热性能数据见表3。由图6和表3看出,PPDESKs系列聚合物在氮气气氛下的初始分解温度(1%热失重温度)为 $443\sim 468^{\circ}\text{C}$ 。其在氮气气氛下5%热失重温度为 $493\sim 505^{\circ}\text{C}$, 800°C 时的残炭率均在60%以上,并且随着酮羰基结构含量的增加,其残炭率总体呈升高趋势,最高可达66.76%。

该系列聚合物在氮气氛围中的DTG曲线主要呈现两个失重峰,表明热分解主要分为两个阶段进行。由于聚合物中砒基分解活化能比酮羰基分解活化能更高^[12],在氮气气氛下,砒基含量较高的聚合物热稳定性较好,随着砒基含量增加,第一阶段最大热失重速率温度向高温区偏移,故随着砒基含量增加,当DFS与DFK物质的量比大于1时其DTG图像表现为一个热失重峰。上述结果表明PPDESKs系列树脂具有较好的热稳定性。

PPDESKs的DSC曲线如图7所示。从图7可以看出,PPDESKs系列聚合物的 T_g 在 $322\sim 362^{\circ}\text{C}$ 范围内,明显高于笔者所在团队之前报道的含二氮杂萘酮结构的聚芳醚砒酮PPESK($T_g=263\sim 305^{\circ}\text{C}$)^[13],也显著高于含醚键双二氮杂萘酮结构的共聚芳醚砒酮PBPEKs($T_g\leq 324^{\circ}\text{C}$)^[8]和联苯基双二氮杂萘酮聚芳醚砒酮($T_g\leq 296^{\circ}\text{C}$)。这是由于联苯基双二氮杂萘



a—TG曲线; b—DTG曲线

图6 PPDESKs在氮气气氛下的TG与DTG曲线

表3 PPDESKs在氮气气氛下的热性能数据

聚合物	氮气		
	$T_{di}/^{\circ}\text{C}$	$T_{d5}/^{\circ}\text{C}$	$C_y/\%$
PPDESK8291	462	505	60.45
PPDESK8282	460	503	61.19
PPDESK8273	462	505	64.88
PPDESK8264	467	504	62.05
PPDESK8255	446	499	66.76
PPDESK8246	443	493	62.05
PPDESK8237	464	502	66.76
PPDESK8228	468	503	66.25

注: T_{di} 表示聚合物在1%热失重时的温度,即初始分解温度; T_{d5} 表示聚合物在5%热失重时的温度; C_y 表示聚合物在 800°C 时的残炭率。

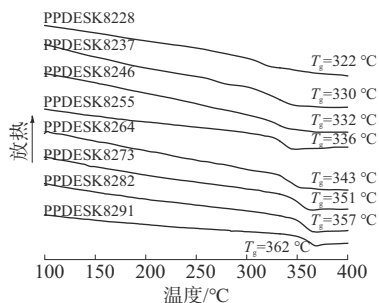


图7 PPDESKs的DSC曲线

酮结构中芳环、芳杂环的含量比二氮杂萘酮结构的更高,且由于柔性醚键和酮羰基含量相对较低,进而使PPDESKs分子主链的刚性得到显著增强,阻碍了链段运动,因此PPDESKs的 T_g 比PPESK高近 60°C ,显著提高了共聚芳醚砒酮的耐热性能。并且其玻璃化转变温度与砒基含量成正比关系,这是由于随着聚合物分子链中砒基含量的增多,分子链中极性基团含量增大,聚合物分子链的刚性得到增

强^[14],进而使PPDESKs的 T_g 随着砜基含量的提高而升高。

2.7 PPDESKs的溶解性

测试了PPDESKs在不同溶剂中的溶解性,结果见表4。由表4可以看出,常温下该聚合物在浓硫酸、四氯乙烷(TCET)及NMP等溶剂中具有良好的溶解性,这是由于扭曲、非共平面的二氮杂萘酮联苯结构和双二氮杂萘酮结构增加了分子链的间距,

有利于溶剂小分子的扩散,进而使聚合物在强极性有机溶剂中具有良好的溶解性。特别地,在NMP中随着分子链主中酮羰基含量增加,其溶解性降低,这可能是因为酮羰基柔顺性相对较好,有利于分子链间的紧密排列,不利于溶剂小分子在分子链间的扩散。该系列聚芳醚砜酮树脂优异的耐热性和良好的溶解性,有利于拓宽树脂加工成型方式和应用领域。

表4 PPDESKs的溶解性测试结果

聚合物	浓硫酸	TCET	NMP	DMAc	DMF	氯仿	环丁砜	吡啶	THF
PPDESK8291	++	++	++	-	-	+-	+	+-	-
PPDESK8282	++	++	++	-	-	+-	+	+-	-
PPDESK8273	++	++	++	-	-	+-	+	+-	-
PPDESK8264	++	++	++	-	-	+-	+	+-	-
PPDESK8255	++	++	++	-	-	+-	+	+-	-
PPDESK8246	++	++	+	-	-	+-	+	+-	-
PPDESK8237	++	++	+	-	-	+-	+	+-	-
PPDESK8228	++	++	+	-	-	+-	+	+-	-

注:聚合物溶解性测试温度为25℃;++表示室温下完全溶解;+表示室温下无法完全溶解,但加热后可以完全溶解;+-表示在室温下微溶或膨胀,加热后仍无明显变化;-表示完全不溶解。TECT为四氯乙烷,DMAc为N,N-二甲基乙酰胺,DMF为N,N-二甲基甲酰胺,THF为四氢呋喃。

2.8 PPDESKs膜的拉伸性能及水接触角

由于DFS/DFK物质的量比低于1(即5/5)时,聚合物在室温下无法完全溶解于NMP,故只测试了DFS/DFK物质的量比为5/5~9/1时的PPDESKs膜拉伸性能数据,结果见表5。由表5看出,PPDESKs系列树脂薄膜的拉伸强度为72~82 MPa,且随着酮羰基含量升高而逐渐提升,断裂伸长率从8.39%升高至18.92%,而拉伸弹性模量从1.47 GPa逐渐降低到0.90 GPa,这是由于砜基具有更强的极性和刚性,降低砜基的含量,使树脂薄膜的韧性提高,断裂伸长率增大,但抗变形能力和模量逐渐降低。树脂膜的拉伸强度主要取决于树脂的刚性与强度的有机统一,随着砜基含量增加,树脂膜脆性增大,受到微小裂纹和缺陷的影响,这些微小的裂纹和缺陷会使材料的强度降低,从而降低了其拉伸强度。与杂萘联苯结构聚芳醚砜酮相比^[15],其拉伸弹性模量有显著提高,这是由于DBD单体具有较强的刚性,增加了分子链的刚性,提高了模量。

相同地,制备了DFS/DFK物质的量比为5/5~9/1的PPDESKs膜,测试其与水的接触角,如图8所示。由图8看出,PPDESKs膜与水的接触角均小于90°,这说明PPDESKs膜具有一定亲水性,这可能与N元素含量相对较高有关。且随着砜基含量增加,PPDESKs膜的水接触角从86°逐渐降低至68°,具体数据见表5。水接触角与共聚物组成有一定的

关系,分子主链中苯基基团越多,亲水性越差^[16],而强极性基团的引入有利于提高聚合物的亲水性,由于砜基对比酮羰基有更强的极性,PPDESKs薄膜的亲水性随着砜基含量的提高而逐渐增加。

表5 PPDESKs膜的拉伸性能及水接触角

聚合物	拉伸强度/MPa	拉伸弹性模量/GPa	断裂伸长率/%	水接触角/(°)
PPDESK8291	72±3	1.47±0.13	8.39±1.35	68±0.5
PPDESK8282	74±3	1.19±0.12	14.47±1.68	79±0.3
PPDESK8273	78±4	1.00±0.15	18.60±3.34	82±0.4
PPDESK8264	81±5	0.93±0.12	15.82±2.62	85±0.2
PPDESK8255	82±4	0.90±0.14	18.92±2.40	86±0.5

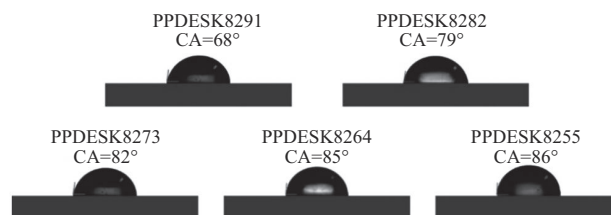


图8 PPDESKs膜与水的接触角(图中CA表示接触角)

3 结论

采用高温溶液亲核取代逐步聚合反应机理成功地合成了系列PPDESKs树脂。通过在聚合物分子主链中引入刚性扭曲、非共平面的联苯基双二氮杂萘酮结构,显著提高了共聚芳醚砜酮的耐热性能、力学性能,该类可溶性热塑性聚芳醚树脂可作为复合材料树脂基体等而广泛应用于航空航天、石油化工、能源等领域。具体结论如下:

(1)随着二氟砜单体添加量增多,更有助于得到高分子量的PPDESKs树脂;

(2) PPDESKs在氮气气氛下的初始分解温度为443~468 °C,其在氮气气氛下5%热失重温度为493~505 °C,800°C时的残炭率均在60%以上,并且随着酮羰基结构含量的增加,其残炭率呈升高趋势;

(3) PPDESKs的玻璃化转变温度与砜基含量成正比关系;

(4)随着PPDESKs主链中砜基含量的增加,其溶解性得到改善;

(5) PPDESKs系列树脂薄膜随着酮羰基含量升高其拉伸强度和断裂伸长率逐渐提升,拉伸弹性模量逐渐降低。

参考文献

- [1] 高禹,李洋洋,王柏臣,等.先进树脂基复合材料在航空发动机上的应用及研究进展[J].航空制造技术,2016(21):16-21.
Gao Yu, Li Yangyang, Wang Bochen, et al. Application of advanced resin matrix composites in aeroengine and its research progress[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2016(21): 16-21.
- [2] 马悦程,崔升,浦腾飞,等.低维碳材料改性研究进展[J].现代化工,2023,43(4):71-75.
MA Yuecheng, Cui Sheng, Pu Tengfei, et al. Advances in the modification of low-dimensional carbon materials[J]. Modern Chemical Industry, 2023, 43(4):71-75.
- [3] 蹇锡高,王锦艳.含二氮杂萘酮联苯结构高性能工程塑料研究进展[J].中国材料进展,2012,31(2):16-23, 15.
Jian Xigao, Wang Jinyan. Progress on high performance engineering plastics containing phthalazinone moieties and their applications [J]. Materials China, 2012, 31(2):16-23, 15.
- [4] Jiang H Y, Chen T L, Bo S Q, et al. Novel macrocyclic precursors of phenolphthalein poly(arylene ether ketone) and poly(arylene ether sulfone): Synthesis and polymerization[J]. Macromolecules, 1997, 30(23):7 345-7 347.
- [5] 张兴迪,党国栋,王冬倩.含磷阻燃耐高温聚芳醚/聚芳醚酮共聚物合成与表征[J].高分子学报,2016(4):449-456.
Zhang Xingdi, Dang Guodong, Wang Dongji. Synthesis and characterization of a flame-retardant and high-temperature resistance phosphorus-containing poly(arylene ether)/poly(arylene ether ketone) copolymer[J]. Acta Polymerica Sinica, 2016(4):449-456.
- [6] 党欣欣,刘程,时振堂,等.杂萘联苯结构共聚芳醚砜的合成与性能[J].高分子材料科学与工程,2022,38(10):1-7, 16.
Dang Xinxin, Liu Cheng, Shi Zhen tang, et al. Two-step synthesis and properties of copoly(aryl ether sulfone) containing phthalazinone[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2022, 38(10): 1-7, 16.
- [7] 刘乾,王昭琪,杨晓庆,等.氮杂环单体的分子结构对共聚芳醚砜酮性能的影响[J].高分子学报,2021,52(9):1 184-1 191.
Liu Qian, Wang Zhaoqi, Yang Xiaoqing, et al. The effects of structure of N-heterocyclic monomers on the performance of copoly (aryl ether ketone ketone)s[J]. Acta Polymerica Sinica, 2021, 52(9): 1 184-1 191.
- [8] 张胜男,刘程,蹇锡高.含双二氮杂萘酮结构聚芳醚砜热塑性树脂的合成与性能[J].高分子材料科学与工程,2021,37(11):6-12.
Zhang Shengnan, Liu Cheng, Jian Xigao. Synthesis and properties of poly(bisphthalazinone ether ketone) thermoplastic resin[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2021, 37(11):6-12.
- [9] Bao F, Zhang F F, Wang C H, et al. Study of the effects of the structure of phthalazinone's side-group on the properties of the poly (phthalazinone ether ketone)s resins[J]. Polymers, 2019, 11(5): 803-816.
- [10] Rothfuss N E, Petters M D. Influence of functional groups on the viscosity of organic aerosol[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(1):271-279.
- [11] Yang Y, Muhich C L, Green M D. Kinetics and mechanisms of polycondensation reactions between aryl halides and bisphenol A [J]. Polym Chem, 2020, 11(31):5 078-5 087.
- [12] 何伟,廖功雄,靳奇峰,等.新型特种工程塑料聚芳醚砜酮和聚芳醚砜热分解动力学及寿命预测[J].化工学报,2006,57(4): 981-986.
He Wei, Liao Gongxiong, Jin Qifeng, et al. Kinetics of thermal degradation of special engineering thermoplastics PPESK and PPES and life estimation[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2006, 57(4):981-986.
- [13] 周红欣,刘程,王锦艳,等.4,4'-二氯二苯酮合成二氮杂萘联苯酮结构聚醚砜酮的研究[J].高分子学报,2011(7):735-739.
Zhou Hongxin, Liu Cheng, Wang Jinyan, et al. Synthesis and Properties of Poly(phthalazinone ether sulfone)s from 4, 4'-dichlorobenzophenone[J]. Acta Polymerica Sinica, 2011 (7):735-739.
- [14] Wang J Y, Wang M J, Liu C, et al. Synthesis of poly(arylene ether nitrile ketone)s bearing phthalazinone moiety and their properties [J]. Polymer Bulletin, 2013, 70(5):1 467-1 481.
- [15] 周红欣.杂萘联苯聚醚砜酮类树脂低成本合成及性能研究[D].大连:大连理工大学,2011.
Zhou Hongxin. Study on synthesis and properties of low-cost poly (phthalazinone ether ketone)s[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2011.
- [16] Kawaguchi S, Morikawa A. Preparation of poly(ether ketone)s having phenyl, biphenyl, and terphenyl side groups and comparison of their properties[J]. High Perform Polym, 2018, 30(1): 67-75.