

含氟共聚芳醚酮的合成与性能研究^{*}

彭为亚 汪称意 谭甲辉 李 光 江建明

(东华大学纤维材料改性国家重点实验室,材料科学与工程学院,上海 201620)

摘要 通过三步反应合成新的含氟双酚单体 4-氟苯基对苯二酚,在该含氟双酚单体中加入不同比例的间苯二酚与 4,4'-二氟二苯酮经亲核缩聚反应制备了一系列新型共聚芳醚酮。用傅立叶变换红外光谱仪、差示扫描量热仪、热失重分析仪及广角 X 射线衍射仪等对聚合物的结构和性能进行了表征和研究。结果表明,该共聚物为非晶态,具有优异的耐热性能,其玻璃化转变温度(T_g) 在 123 ~159℃、氮气中 5% 热失重温度在 510℃ 以上;且具有良好的溶解性,室温下能溶解于 *N*-甲基吡咯烷酮、*N,N*-二甲基乙酰胺、氯仿等有机溶剂。

关键词 聚芳醚酮 含氟聚合物 共聚 溶解性

聚芳醚酮是一类新型高性能聚合物材料,具有优异的热性能、力学性能、电性能、抗辐射性能和化学稳定性等,大量应用于电器、电子、机械、医疗、汽车工业及航空航天等领域^[1]。已商业化的聚芳醚酮(PEEK)和聚芳醚酮酮(PEKK)由于其主链的规整性和刚性,难溶难熔,给加工带来不便,使其应用受到一定的限制。近年来,人们通过改变分子主链醚酮键的比例和排布,在主链上引入大侧基、柔性基团及共聚等方法研制了不同结构的聚芳醚酮新品种^[2-4]。盛寿日等^[4]合成了 4 种甲基取代聚芳醚酮醚酮醚酮聚合物,它们在氯仿、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)中的溶解性能得到改善。由于含氟聚合物具有一些独特性能,即氟元素的引入可提高聚合物的热稳定性、溶解性,降低聚合物的吸湿性及介电常数,所以将氟元素引入聚合物中也是改善聚合物性能的有效方法^[5-10]。Liu baijun 等^[5]通过先合成三氟甲基苯基取代对苯二酚,然后与二氟二苯酮等 3 种双氟单体制备含氟的聚芳醚酮,其耐热性和溶解性均有提高。笔者设计并合成了一种新型含氟双酚单体 4-氟苯基对苯二酚,与商品间苯二酚一起与 4,4'-二氟二苯酮进行聚合反应制备共聚芳醚酮,通过共聚在大分子主链上引入含氟大侧基,并对该类聚合物的结构和性能尤其是耐热性和溶解性进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原料

对苯二醌:分析纯,天津 Alaf Aesar 公司;

对氟苯胺:分析纯,淮安永创化学有限公司;

4,4'-二氟二苯酮:分析纯,北京百灵威化学技术有限公司;

锌粉、间苯二酚、无水碳酸钾、碳酸氢钠:均为分

析纯,上海国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet Magna 470 型,美国 Nicolet 公司;

调制式差示扫描量热(DSC)仪: Modulated DSC 2910 型,美国 TA Instruments 公司;

热失重(TG)仪: Perkin-Elmer TGA 7 型,美国 PE 公司;

核磁共振波谱(NMR)仪: Avance 400 型,瑞士 Bruker 公司;

广角 X 射线衍射(WXRD)仪: D/M_{ax}-2550 PC 型,日本理学公司。

1.3 试样制备

(1) 单体制备

在配有机机械搅拌和恒压滴液漏斗的三口烧瓶中加入盐酸(11.8 M, 48 mL)和冰水(48 mL);在搅拌的情况下,滴加对氟苯胺(13.32 g, 0.12 mol),然后滴加 30% 的亚硝酸钠(8.28 g, 0.12 mol)溶液,温度保持在 0 ~5℃ 下继续搅拌 2 h,抽滤得到偶氮产物 I。

在配有机机械搅拌的三口烧瓶中依次加入 700 mL 去离子水、碳酸氢钠(20.41 g, 0.24 mol)和对苯二醌(11.66 g, 0.11 mol),搅拌均匀后滴加 I,然后在 12℃ 和室温下分别搅拌 1.5 h,抽滤,反复用去离子水洗,60℃ 真空干燥,最后用正丁醇重结晶得黄色晶体 4-氟苯基对苯二醌 II,此化合物已报道产率为 34%^[11],但本合成方法产率为 80%;其熔点 140℃ (DSC, 10℃/min); IR(KBr, ν/cm^{-1}) 显示在 3060、

^{*} 新世纪优秀人才资助计划(NCET-04-041)、国家自然科学基金资助项目(50673017)

收稿日期:2008-05-15

2950、1648、1588、1454、1345、1296、1099、901、888、834、780、697 cm^{-1} 处有特征吸收峰。

在配有磁力搅拌、冷凝管和恒压滴液漏斗的三口烧瓶中, 依次加入 II (10.74 g, 0.05 mol)、锌粉 (10.35 g, 0.15 mol) 和去离子水 100 mL; 加热到 95℃ 回流, 然后缓慢滴加盐酸 (11.8 M, 35 mL), 加完后继续回流 4 h, 热抽滤, 滤液冷却至 1~5℃ 并保持 2 h, 抽滤, 反复用去离子水洗, 60℃ 真空干燥得白色单体 4-氟苯基对苯二酚 III。本合成方法产率为 65%; 熔点 134℃ (DSC, 10℃/min); 质谱 m/z : 204; IR (KBr, ν/cm^{-1}) 显示在 3329、1606、1499、1450、1354、1225、1184、1157、1120、833、812、780 cm^{-1} 处有特征吸收峰; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25℃) 测得: δ = 7.45~7.42 (m, 2H), 7.19~7.15 (m, 2H), 6.85 (s, 1H), 6.76~6.72 (m, 2H), 4.68 (s, 1H), 4.48 (s, 1H)。

(2) 共聚物的制备

在配有冷凝管、分水器和氮气导入管的干燥三口烧瓶中, 加入 III (1.0210 g, 5 mmol)、间苯二酚、4,4'-二氟二苯酮 (1.0906 g, 5 mmol)、无水碳酸钾 (0.83 g, 6 mmol)、12 mL DMAc 和 10 mL 甲苯, 在 N_2 保护下, 磁力搅拌, 升温至 160℃ 共沸脱水 2.5 h, 再升温至 170℃, 蒸出体系中的甲苯, 聚合至体系粘度不再上升; 将反应物加入乙醇中沉淀; 再用 CHCl_3 溶解, 乙醇沉淀, 最后水洗涤后真空干燥 24 h 得白色聚合物 (CP1)。

通过改变 III 和间苯二酚的物质的量之比, 以相似的方法合成一系列不同组成含量的共聚物 (CP2、CP3、CP4、CP5、CP6)。

1.4 性能测试

FTIR 测试: 将粉末样品与 KBr 压片后, 用 FTIR 仪测定;

NMR 测试: 以 CDCl_3 为溶剂, 内标为 TMS;

DSC 分析: 温度范围 25~190℃, 升温速率 20℃/min, 氮气氛围, 取第二次升温数据;

TG 分析: 温度范围 25~850℃, 升温速率 20℃/min, 氮气氛围;

XRD 测试: 以 4°/min 扫描速率, 在 5~40° 范围内连续扫描记录衍射曲线;

特性粘度测试: 乌氏粘度计四点法测定, 25℃ 0.5 g/dL DMAc 溶液;

溶解性实验: 1 mL 溶剂滴加到 30 mg 聚合物中, 室温下溶解 24 h。

2 结果与讨论

2.1 单体及共聚含氟芳醚酮的合成与表征

含氟双酚单体 III 的合成路线如图 1 所示。经偶氮和取代反应得到 II, 然后 Zn/HCl 还原反应得 III。

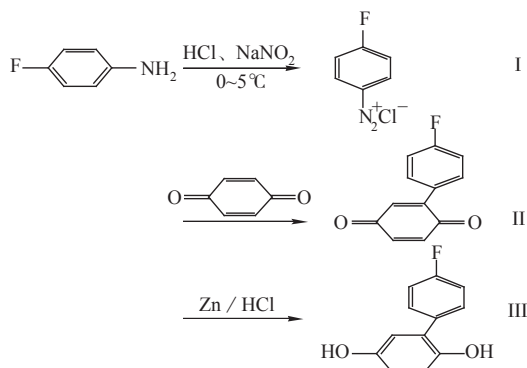


图 1 含氟双酚单体 III 的合成

有文献报道^[5-8], 合成类似双酚单体的方法, 还原反应产物冷却至室温, 抽滤, 水洗, 60℃ 真空干燥, 用甲苯重结晶, 再用于聚合; 笔者合成过程是还原反应产物冷却至 1~5℃ 并保持 2 h, 抽滤, 水洗, 60℃ 真空干燥后未重结晶已达到较高纯度, 可直接用于聚合。从图 2 中 III 的 FTIR 谱图可知, 在 3329 cm^{-1} 处为羟基特征吸收峰, 1157 cm^{-1} 处为 C—F 的特征吸收峰; 从图 3 中 III 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图显示羟基上氢的化学位移分别是 4.68×10^{-6} 、 4.48×10^{-6} 。通过表征证明所合成的单体结构与设计的相符合。

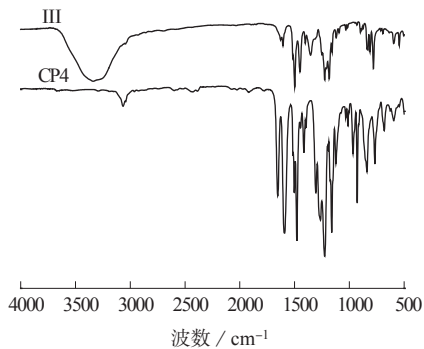


图 2 III 和 CP4 的 FTIR 谱图

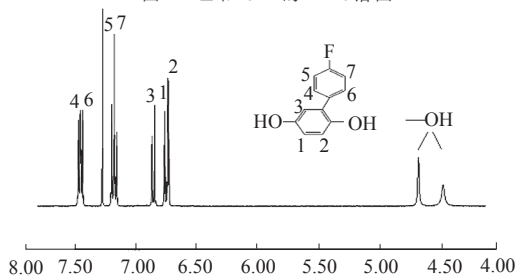


图 3 III 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

采用亲核取代缩聚法制得一系列共聚芳醚酮, 聚合反应式如图 4 所示, 共聚物的配比和特性粘度

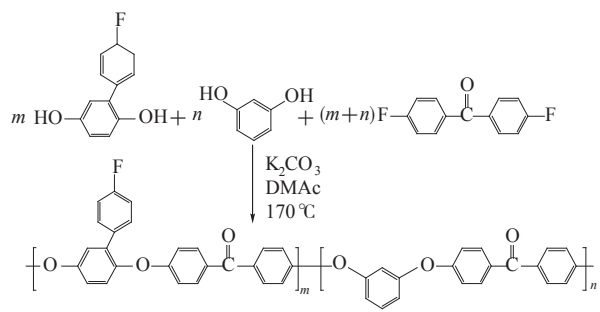


图 4 含氟共聚芳醚酮的制备

数值列于表 1。共聚物 CP4 的 FTIR 谱图(图 2), 在 1654 cm⁻¹ 处为芳酮的伸缩振动吸收峰; 1593、1479 cm⁻¹ 处为苯环的骨架振动吸收峰; 1227 cm⁻¹ 处为芳醚的不对称伸缩振动吸收峰; 1161 cm⁻¹ 处为氟元素的伸缩振动吸收峰; 808 cm⁻¹ 处为间位二取代苯吸收峰。这说明三个单体之间发生了共缩聚反应, 生成了预期的含氟共聚芳醚酮。

表 1 含氟共聚芳醚酮的 DSC 分析数据¹⁾

聚合物 ¹⁾ (n _{III} /n _{间苯二酚})	$\eta_{inh}^{-2}) /$ dL · g ⁻¹	$T_g / ^\circ C$	$T_d 5\% / ^\circ C$	$T_d 10\% / ^\circ C$
CP1(100/0)	0.50	159	545	569
CP2(80/20)	0.35	146	575	585
CP3(60/40)	0.37	140	569	581
CP4(40/60)	0.58	135	561	575
CP5(20/80)	0.51	127	516	556
CP6(0/100)	0.51	123	510	531

注: 1) n_{III}/n_{间苯二酚} 为单体 III 与间苯二酚的物质的量之比;

2) η_{inh} 为聚合物的粘度。

2.2 含氟共聚芳醚酮的热性能

从含氟共聚芳醚酮的 DSC 分析(表 1、图 5) 可知, 共聚物样品均只有 1 个玻璃化转变温度 (T_g), 其值介于两种均聚物之间, 说明反应产物是共聚物, 不可能是 CP1 和 CP6 两种均聚物的混合物。随着 III 比例的增加, 共聚物的 T_g 逐渐提高, 这是由于在分子主链中引入对氟苯基后, 不但分子链的刚性增大, 而且链运动的空间位阻也增大, 分子链运动受到较大阻碍, 从而导致共聚物的 T_g 提高。直接引入对氟苯基的 CP1 聚芳醚酮的 T_g 达到 159 °C, 高于文献报道^[5] 中引入三氟甲基苯基聚芳醚酮的 T_g (136 °C)。

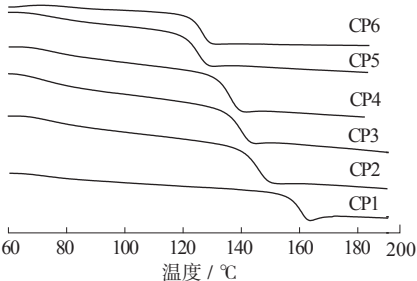


图 5 含氟共聚芳醚酮的 DSC 曲线

表 1 为含氟共聚芳醚酮的热失重分析数据。由表 1 可知, 随着 III 比例的增加, 其热分解温度 (T_d) (失重 5%) 逐渐提高, 且均在 510 °C 以上, 说明聚合物均具有优异的耐热性。

2.3 含氟共聚芳醚酮的 WXRD 分析

图 6 为含氟共聚芳醚酮在 220 °C 热处理 30 min 后, 测得 WXRD 图谱。从图 6 可以看出, 含氟共聚芳醚酮的弥散的衍射峰, 无明显结晶峰出现, 表明共聚物均为非晶态结构。这可能是由于分子主链中苯环上的对氟苯基的存在, 使得大分子链难以达到规整的有序排列, 共聚物呈现非晶态结构。

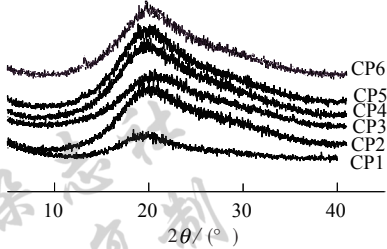


图 6 含氟共聚芳醚酮的 WXRD 图谱

2.4 含氟共聚芳醚酮的溶解性能

笔者合成的新型聚合物在强极性非质子性的 DMF、N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 和 DMAc 以及 CHCl₃、CH₂Cl₂ 等溶剂中可以溶解, 见表 2。这表明对氟苯基的引入使得这类聚合物的大分子链之间排列不紧密, 增加了分子链之间的距离, 从而使溶剂分子容易渗入。同时, 随着 III 比例的增加, 共聚物的溶解性也逐渐提高, 因此, 该类聚合物具有好的溶解加工性和成膜性, 可以得到有韧性的透明薄膜。

表 2 含氟共聚芳醚酮的溶解性能¹⁾

聚合物	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	DMSO	NMP	DMF	DMAc	THF	H ₂ SO ₄	丙酮
CP1	++	++	+	++	++	++	++	++	-
CP2	++	++	+	++	++	++	++	++	-
CP3	++	++	+	++	++	++	++	++	-
CP4	++	++	+	++	++	++	++	++	-
CP5	++	++	+	+	+	+	+	++	-
CP6	++	+	-	+	+	+	-	++	-

注: 1) ++ — 溶解; - — 不溶解; + — 加热情况下溶解;

DMSO—二甲亚砜; H₂SO₄—浓硫酸; THF—四氢呋。

3 结语

以对氟苯胺为原料采用三步反应合成了新的含氟单体 4-氟苯基对苯二酚, 由该单体并通过加入不同含量间苯二酚与 4,4'-二氟二苯酮经亲核取代缩聚反应制得一系列共聚芳醚酮, 此类共聚物具有良好的耐热性能, T_g 和 T_d 均随 4-氟苯基对苯二酚含量的增加而提高; 并且室温下能溶解在 NMP、DMF、CHCl₃ 等极性溶剂中, 还可以浇铸成透明的具有良

好韧性的薄膜; 这些性能表明该类共聚芳醚酮在耐高温涂料、耐高温分离膜、溶剂型涂层及微电子领域具有良好的应用前景。

参 考 文 献

- [1] 周其凤, 范星河, 谢晓峰. 耐高温聚合物及其复合材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 113 - 118.
- [2] Xiao Guyu, Sun Guomin, Yan Deyue. Synthesis and characterization of new sulonated poly(arlene ether) s drived from 4, 4'-sulfonyl-diphenol[J]. Polymer Bulletin, 2002, 48(4/5): 309 - 315.
- [3] Bottino F A, Di Pasquale G, Leonardi N, et al. Synthesis and characterization of new poly(arylene ether) s based on dihydroxynaphthalene isomers[J]. Polymer. 1998, 39(14): 3 199 - 3 203.
- [4] 盛寿日, 罗秋燕, 霍毅, 等. 几种甲基取代的新型可溶性聚芳醚酮醚砜醚酮的合成与表征[J]. 高分子材料与工程, 2006, 22(3): 85 - 92.
- [5] Liu Baijun, Wang Guibin, Hu Wei, et al. Poly(aryl ether ketone) with (3-Methyl) phenyl and (3-Trifluoromethyl) phenyl side group [J]. Journal of polymer science part A: polymer chemistry, 2002, 40(20): 3 392 - 3 398.
- [6] Liu Baijun, Hu Wei, Jin Yuhui, et al. Aromatic polyethers with a 4-chloro-3-trifluoromethylphenyl group[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2004, 205(12): 1 677 - 1 683.
- [7] Niu Yaming, Zhu Xiaoliang, Liu Lingzhi, et al. Synthesis and characterization of poly(aryl ether ketone) with trifluoromethyl-substituted benzene in the side chain[J]. Reactive & Functional polymer, 2006, 66(5): 559 - 566.
- [8] Liu Baijun, Hu Wei, Chen Chunhui, et al. Soluble aromatic poly(ether ketone) s with a pendant 3, 5-ditrifluoromethylphenyl group [J]. Polymer, 2004, 45(10): 3 241 - 3 247.
- [9] 姜振玉, 黄海蓉, 陈建定. 含六氟异丙基结构的聚芳醚酮和聚芳醚砜的合成与性能[J]. 华东理工大学学报: 自然科学版, 2007, 33(3): 345 - 349.
- [10] Yutaka A, Yumi T, Yuhiko Y, et al. Novel optical oxygen sensing material: metalloporphyrin dispersed in fluorinate poly(aryl ether ketone) film[J]. European Polymer Journal, 2002, 38(4): 675 - 681.
- [11] Angela M D F, Robert H J H, Timothy W W, et al. The abnormal cytotoxicities 2, 5-diaziridinyl-4, 4-benzoquinone-3-phenyl esters [J]. Anti-Cancer Drug Design, 2000, 15(5): 347 - 359.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF COPOLY (ARYL ETHER KETONE) CONTAINING A 4-FLUOROPHENYL GROUP

Peng Weiya, Wang Chenyi, Tan Jiahui, Li Guang, Jiang Jianming

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

ABSTRACT New bisphenol monomer, (4-fluoro) phenylhydroquinone was synthesized in a three-step synthesis. A series of copolymers were prepared from the bisphenol monomer together with resorcinol and 4, 4'-difluorodiphenylketone via a nucleophilic aromatic substitution polycondensation. The structures of the monomer and copolymers were confirmed by ¹H-NMR and FTIR, and the properties of these copolymers were also studied by DSC, TGA, WXR, etc. It was found these copolymers showed high temperature stability, i. e the 5% weight loss temperatures in nitrogen gas was above 510℃, and their glass transition temperatures (*T_g*) ranged from 123℃ to 159℃. These copolymers had good solubility in some polar aprotic solvents such as NMP, DMAc, CHCl₃, etc.

KEYWORDS poly(aryl ether ketone), fluoropolymer, copolymerization, solubility

北京星贝达化工材料有限公司

(重庆、上海、广州也设仓库, 供现货)

阻燃剂: 十溴二苯乙烷、聚溴化苯乙烯 (适于尼龙、聚酯, 热稳定性好, 不析出)、聚碳酸酯阻燃剂 BC - 58/52 (适于 PC、PBT、PC/ABS 合金, 热稳定性好)、十溴二苯醚、四溴双酚 A、溴化环氧、DP - 45、磷酸三苯酯、三氧化二锑、锑酸钠

PVC 热稳定剂: 环保 Ca - Zn 稳定剂、Ba - Zn 稳定剂、Pb - Ba 稳定剂

润滑剂: 阿克苏诺贝尔油酸酰胺、芥酸酰胺、EBS 等

抗氧剂: 抗氧剂 1010、1076、1098、168、DSTDP、DLTP、TBM - 6 (300)、330、TNPP

增韧剂和相容剂: MBS E - 920、聚酯增韧剂 ST - 2000、尼龙增韧剂 ST - 4100A (超低温下增韧)、G - PP、G - PE、G - POE、聚烯烃弹性体 POE、SEBS、SIS 等

铝合金门窗尼龙隔热条、PA66 回料、玻璃纤维等

北京: 上地信息路 1 号国际科技创业园 1 号楼 802 室 电话: 010 - 82895069 82895072

重庆: 西部塑料原料市场 A 区 8 号 电话: 023 - 65250828 65258828 传真: 023 - 65258828

上海湖盟公司: 021 - 62164991 51272622 广州: 020 - 82309869 82308865