

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.01.019

含三氟甲基聚芳醚酮的合成与表征

赵晓刚,李艳玲,龚维,周彤,冀克俭,邓卫华,马开宝

(中国兵器工业集团第五三研究所,济南 250031)

摘要:以六氟双酚A和4,4'-二氟二苯酮为原料,以N-甲基吡咯烷酮为溶剂采用新的合成工艺合成含三氟甲基聚芳醚酮,采用傅里叶变换红外光谱、核磁共振波谱及X射线衍射等对聚合物的结构和性能进行分析和表征。结果表明,采用新工艺合成的聚芳醚酮与传统工艺合成的树脂的热性能基本一致,具有良好的耐热性能,其玻璃化转变温度为162.6℃,氮气中5%热失重温度为517.1℃;80 kHz下含三氟甲基聚芳醚酮的介电常数为1.55,具有良好的绝缘性;室温下能溶解于N-甲基吡咯烷酮、氯仿、四氢呋喃等有机溶剂。

关键词:含三氟甲基聚芳醚酮;合成;热性能;溶解性

中图分类号: TQ326.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)01-0073-04

Synthesis and Characterization of Poly(aryl ether ketone) Containing BPAF

Zhao Xiaogang, Li Yanling, Gong Wei, Zhou Tong, Ji Kejian, Deng Weihua, Ma Kaibao

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

Abstract: The poly (aryl ether ketone) containing bisphenol AF was synthesized by a new method with bisphenol AF, 4,4'-difluorobenzophenone as the monomer and N-methyl-2-pyrrolidone as the solvent. The synthesized polymer was analyzed and characterized by FTIR, NMR and XRD. The results showed that the polymer's performance was consistent with that synthesized by the traditional crafts. It exhibited excellent heat-resistance, its glass transition temperature was 162.6℃, and the temperature of 5% weight loss in nitrogen was 517.1℃. The polymer had good electrical insulation and its electrical constant was 1.55 at 80 kHz; the polymer showed good solubility in some solvents such as N-methyl-2-pyrrolidone, chloroform and tetrahydrofuran at room temperature.

Keywords: poly (aryl ether ketone) containing bisphenol AF; synthesis; thermal stability; solubility

聚芳醚酮(PAEK)具有力学强度高、弹性模量高、耐热等级高、阻燃性能好、介电性能佳、耐辐射、耐化学药品腐蚀、耐疲劳等优异的综合性能,在航空航天、电子通讯及民用高技术产品等领域具有广泛的应用^[1-4]。

氟元素具有很小的原子半径和很高的电负性,可以形成强化学键并具有良好的电性能等,使得其在分子结构设计中成为极有价值的取代基,将氟元素引入到聚合物中是改善聚合物性能的一种有效方法。氟元素的引入不但可提高聚合物的热稳定性、溶解性,而且还可降低聚合物的吸湿性及介电常数。

笔者拟将氟元素引入PAEK中。由于PAEK的亲核取代法合成有反应温度较高、工艺复杂等缺点,笔者拟采用新的合成工艺合成三氟甲基聚芳醚酮(PAEK-BPAF)。新工艺在合成过程中不使用带水剂和保护气体,而且合成过程只需要成盐反应和

聚合反应两个控温过程,减少了传统工艺中的除水过程,避免了带水剂的后处理,减少了对人体的危害和环境的污染,缩短了反应时间,减小了合成工艺的复杂性,提高了效率。

1 实验部分

1.1 主要原材料

4,4'-二氟二苯酮(DFK):分析纯,常州化山化工有限公司;

六氟双酚A(BPAF):纯度99.75%,自贡市天龙化工有限公司;

无水碳酸钾(K₂CO₃):分析纯,天津市广成化学试剂有限公司;

N-甲基吡咯烷酮(NMP):分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

联系人:赵晓刚,主要从事材料表征技术研究

收稿日期:2011-10-19

三氯甲烷(CDCl_3):分析纯,天津市富宇精细化工有限公司。

1.2 仪器及设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Magna750型,美国 Nicolet 公司;

核磁共振波谱(NMR)仪:INOVA-300型,美国瓦里安公司;

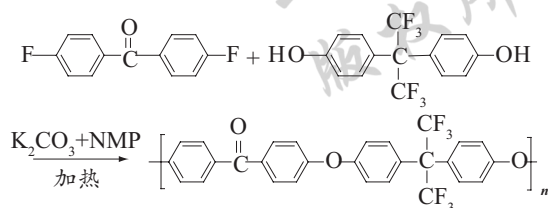
X射线衍射(XRD)仪:X'Pert Pro型,荷兰Panalytical公司;

热重分析仪:STA449C型,德国 Netzsch 公司;

阻抗分析仪:AS2851型,上海无线电器器厂。

1.3 试样制备

向装有分水器和机械搅拌和温度计的 250 mL 三口烧瓶中加入 60 mmol 的 DFK 和相同物质的量的 BPAF,加入 90 mL 的 NMP,加热熔融后按与 BPAF 物质的量比为 1/1.1 的量加入 K_2CO_3 。搅拌升温至 160℃进行成盐反应,时间 1.5 h,再升温至 200℃进行聚合反应,时间 2.5 h。聚合反应结束后将反应混合液趁热呈细流状倒入大量去离子水中析出。最后用热的去离子水洗涤 3~4 次,100℃下干燥 8 h 得到 PAEK-BPAF,PAEK 的比浓黏度达到 0.39 dL/g,产率 97.7%。反应方程式如下:



1.4 测试与表征

FTIR 测试:谱宽为 400~4000 cm^{-1} ,扫描次数 8 次,分辨率 4 cm^{-1} ;

NMR 测试: CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标,采样时间 2 s,延迟时间 8 s;

XRD 测试: $\text{Cu K}\alpha$ 靶,工作电压 40 kV,工作电流 35 mA,扫描速度 1°/min,扫描范围 4°~60°;

热性能测试:温度范围 30~700℃, N_2 气氛,流速为 50 mL/min,升温速率 10℃/min,样品量为 10 mg。

介电常数测定:试验方法为谐振法,频率为 80 kHz。

2 结果与讨论

2.1 PAEK-BPAF 的结构

图 1 是 PAEK-BPAF 的 FTIR 谱图。由图 1

可以看出,1171,1210 cm^{-1} 处为 $-\text{CF}_3$ 的吸收峰;1652 cm^{-1} 处为酮羰基的伸缩振动特征吸收峰;1592,1496 cm^{-1} 处为苯环的平面内振动吸收特征峰,835 cm^{-1} 处为苯环对位取代特征吸收峰;1240 cm^{-1} 处为芳醚键($\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$)的不对称伸缩振动吸收峰,1014 cm^{-1} 处为芳醚键的对称伸缩振动吸收峰。

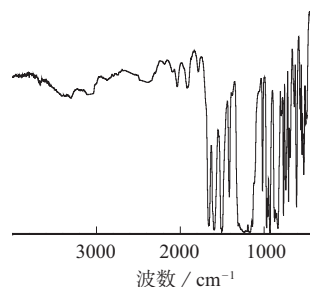


图 1 PAEK-BPAF 的 FTIR 谱图

图 2 是 PAEK-BPAF 的 ^1H -NMR 谱图。苯环氢分别出现的位置是: H_1 ($\delta = 7.43 \times 10^{-6}$); H_2 ($\delta = 7.84 \times 10^{-6}$); H_3 ($\delta = 7.10 \times 10^{-6}$)。由于羰基的共轭作用所以 H_2 的化学位移最高; H_1 因为 $-\text{CF}_3$ 是吸电子基团使得其电子云密度降低,化学位移移向低场,因而其化学位移比 H_3 要高。经计算, H_1 , H_2 , H_3 质子峰面积之比为 4:4:8,与预期吻合,进一步说明聚合物是由 BPAF 和 DFK 合成的。

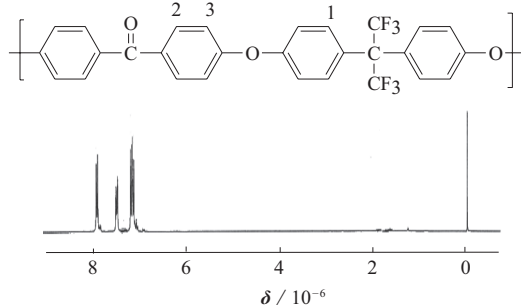


图 2 PAEK-BPAF 的 ^1H -NMR 谱图

为了说明聚合物中含有氟元素,对聚合物做了 ^{19}F -NMR 谱图,见图 3。图 3 中出现 $-\text{CF}_3$ 峰,确定聚合物中含有氟元素。

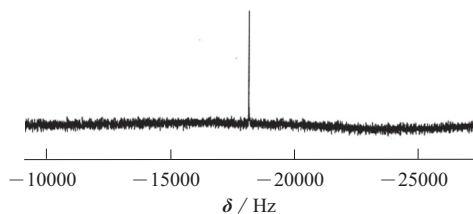


图 3 PAEK-BPAF 的 ^{19}F -NMR 谱图

图 4 是 PAEK-BPAF 的 XRD 谱图。由图 4 可

以看出,合成的聚合物为无定形结构,这是由于分子主链中引入了三氟甲基,含氟基团的引入增加了分子链之间的距离,减少了分子链间的作用力,破坏了分子链之间的堆积密度,阻止了聚合物的结晶,使得大分子链难以达到规整的有序排列,因而聚合物呈现非晶态结构。

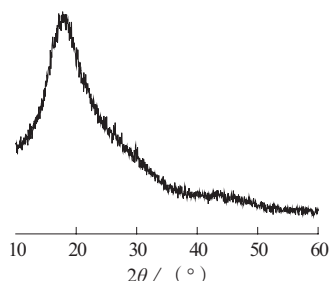


图4 PAEK-BPAF的XRD谱图

2.2 PAEK-BPAF的热性能

图5为PAEK-BPAF的DSC曲线。由图5可看出,新工艺所制备的聚合物为无定形聚合物,与XRD测试结果一致。聚合物的玻璃化转变温度(T_g)为162.6℃,一方面,由于聚合物分子链的键能高,内旋转比较困难,使大分子间的相互作用受到限制,另一方面,由于三氟甲基的引入,导致共聚物大分子间的相互作用力增大,使大分子间的相互运动变得更加困难,这使得聚合物具有较高的 T_g 。传统工艺合成的PAEK的 T_g 为163℃^[5],二者相差无几。

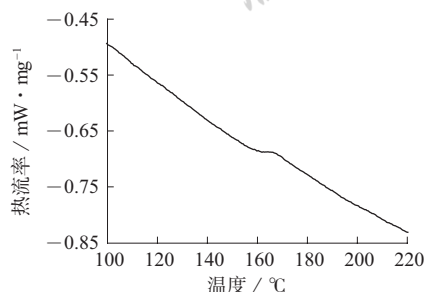


图5 PAEK-BPAF的DSC曲线

图6为PAEK-BPAF的TG曲线(起始点超过100%是由于刚开始载气的浮力作用的影响导致曲线漂移)。

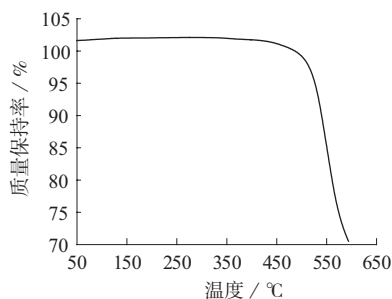


图6 PAEK-BPAF的TG曲线

由图6可看出,聚合物的5%热失重温度为517.1℃,具有较高的热稳定性。PAEK-BPAF是由苯撑环通过氧桥和羰基连接而成,分子链中存在着大量的芳环,化学键能高,链段的刚性大,因而其热稳定性好。传统工艺合成的PAEK的5%热失重温度为515℃^[5],二者基本一致。

2.3 PAEK-BPAF的介电性能测试

氟元素的引入不但可提高聚合物的热稳定性、溶解性,而且还可降低聚合物的吸湿性及介电常数。以 CDCl_3 为溶剂,将PAEK-BPAF制成直径100 mm的薄膜,按照GB/T 1409-2006规定的程序测试聚合物的介电性能。结果表明,80 kHz下PAEK-BPAF的介电常数为1.55,具有良好的电绝缘性,这主要是因为PAEK-BPAF分子链中的氟含量较高,而且氟取代结构都是对称的,增加了聚合物的自由体积,减少了吸湿性,从而能降低聚合物的介电常数,提高电绝缘性,从而使得聚合物的应用范围更加广泛。

2.4 PAEK-BPAF的溶解性

取30 mg聚合物加入到1 mL溶剂中,室温下溶解4 h,观察溶解现象。结果表明,聚合物能溶于NMP, CDCl_3 , 四氢呋喃, 浓 H_2SO_4 , DMF等有机溶剂中。这是由于含氟基团的引入,增加了PAEK-BPAF分子链之间的距离,减小分子间的作用力,因而聚合物具有更好的溶解性。同时聚合物还具有良好的成膜性,可以制得有韧性的透明薄膜。因此,聚合物可以通过溶液加工成型,如流延或涂布等成膜方法,这就克服了以往聚醚酮只能用高温熔融加工成型的不足,扩大了其应用范围。

3 结论

新工艺以六氟双酚A和4,4'-二氟二苯酮为原料,以N-甲基吡咯烷酮为溶剂,在合成过程不使用保护气体和带水剂,减少了除水过程,因而新工艺缩短了反应时间,减小了合成工艺的复杂性,提高了效率,而且基本没有降低聚合物的热性能,因而新的合成方法是可行的。新工艺具有重要的理论价值和实际意义,为PAEK工业化成本的降低奠定了良好的基础。

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: 113-160.
- [2] Kim J P, Kang J W, Kim J J, et al. Fluorinated poly (arylene ether

sulfone)s for polymeric optical waveguide devices [J]. Polymer, 2003, 44: 4 189-4 195.

- [3] 姜振玉, 陈建定, 姜彦平. 新型可溶性含氟聚芳醚酮的合成与性能[J]. 华东理工大学学报: 自然科学版, 2009, 35(4): 229-233.

- [4] Ma Xiaoye, Liu Baijun, Wang Dong, et al. Synthesis and

characterization of fluorinated poly (aryl ether ether ketene)s terminated with a phenylethynyl group [J]. Mater Lett, 2006, 60: 1 369-1 373.

- [5] 姜振玉, 黄海蓉, 陈建定. 含六氟异丙烷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.

欢迎订阅 2012 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 26 项国家、省部委级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA)千种表。2012 年定价 15 元/期, 全年 180 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊, 荣获 6 项省部委级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA)千种表。2012 年定价 15 元/期, 全年 90 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2010 年底共 38 卷 254 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2010 年底共 19 卷 77 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 500 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 200 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东济南市天桥区田庄东路 3 号杂志社

邮编: 250031 传真: (0531)85947355 85878057

电话: (0531)85878057 85878223 85878278

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>

表 1 工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
1986~1989	16	0.825	13.2	19
1990~1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78 (两本)
2002	12	6	72	84 (两本)
2003	12	6.5	78	90 (两本)
2004	12	7	84	96 (两本)
2005	12	7.5	90	102 (两本)
2006	12	8	104	116 (两本)
2007	12	9	108	120 (两本)
2008	12	10	120	132 (两本)
2009	12	12	144	156 (两本)
2010	12	13	156	168 (两本)
2011	12	15	180	192 (两本)
2012	12	15	180	180 (单册)
合计	237		1200 (优惠)	1300 (优惠)

表 2 化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
创刊号~1998	9	3	27	33
1998~2001	14	4	56	62
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	108
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	66
2009	6	12	72	78
2010	6	13	78	84
2011	6	15	90	96
2012	6	15	90	90 (单册)
合计	89		600 (优惠)	650 (优惠)