

含苯乙炔基的可交联聚芳醚酮交替共聚物的合成与热性能

李婉婉, 唐浩宇, 陈小芳, 范星河, 沈志豪, 周其凤

(北京分子科学国家实验室, 高分子化学与物理教育部重点实验室, 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要 以耐高温高性能树脂-聚芳醚酮作为研究对象, 从改善材料的加工工艺性及提高材料的使用温度出发, 对含有苯乙炔基的交替共聚物进行了系统研究. 实验结果表明, 该系列聚合物固化前具有较好的溶解性, 固化过程中显示出较好的热稳定性, 固化后具有较高的玻璃化转变温度和优异的热稳定性与热氧稳定性, 且降低聚合物的分子量没有对固化物的热性能产生明显影响, 在高性能复合材料基体树脂方面具有潜在的应用价值.

关键词 聚芳醚酮; 交联; 热性能

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)04-0841-04

聚芳醚酮是一类综合性能优异的高性能热塑性工程塑料, 分子结构中存在大量的芳环、酮键及醚键, 这些结构特点赋予其良好的耐热性、优异的综合力学性能及较好的耐溶剂性, 广泛应用于航空航天及电子工业等领域^[1]. 由于其应用及加工方法的差异, 人们对聚芳醚酮的加工性及综合性能提出更高的要求, 同时也开展了相应的改性研究. 如要求聚芳醚酮在常用有机溶剂中具有一定的溶解性, 以满足溶液成膜的要求, 人们在分子主链中引入萘环^[2]、氮杂萘环^[3]等, 在侧基引入一些大体积基团^[4]; 要求聚芳醚酮具有更高的玻璃化转变温度, 以实现更高的耐热等级, 为此在分子结构中引入一些刚性基团. 此外, 也可以在聚芳醚酮的分子结构中引入可进一步反应的基团, 制备可交联的聚芳醚酮, 以此将热塑性聚合物的良好加工性与热固性聚合物的耐热性有机结合^[5-7]. 另外, 聚合物的分子量和交联基团的排布方式等都与材料的加工性及最终的性能具有一定的相关性. 通常, 分子量较小的齐聚物加工性优于高分子量的聚合物. 根据已有的研究结果, 本文在聚芳醚酮的侧基引入可热交联的苯乙炔基, 制备可交联的聚芳醚酮交替共聚物, 并进一步考察了聚合物分子量的不同对材料性能的影响, 希望通过引入交联基团并适当降低聚合物分子量的方法实现改善加工性同时提高耐热性的目的.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

对苯二酚, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 4,4'-二氟二苯甲酮, 江苏省金坛市春风化工有限公司, 使用前减压蒸馏, 为白色片状晶体; 无水碳酸钾, 分析纯, 北京化工厂; *N,N*-二甲基乙酰胺, 化学纯, 北京益利精细化学品有限公司; 甲苯, 分析纯, 北京化工厂.

在 TA instrument SDT Q600 上进行热失重分析(TGA), 扫描温度范围为 50 ~ 800 °C, 升温速率为 10 °C/min, 测试气氛为氮气或空气, 气体流速为 100 mL/min. 在 TA instrument DSC Q100 上进行差示扫描量热分析(DSC)测试, 扫描温度范围为 25 ~ 250 °C, 升温速率为 10 °C/min, 测试气氛为 N₂ 气, 气体流速为 50 mL/min, 用第二次升温曲线确定未固化树脂的玻璃化转变温度(T_g). 在 NETZSCH DMA 242 上进行动态力学分析(DMA), 测试温度范围为 25 ~ 450 °C, 升温速率为 5 °C/min, 测试气氛为 N₂

收稿日期: 2008-07-03.

基金项目: 国家“九七三”计划(批准号: 2001AA33505)资助.

联系人简介: 范星河, 男, 博士, 副教授, 主要从事高分子合成及性能研究. E-mail: fanxh@pku.edu.cn

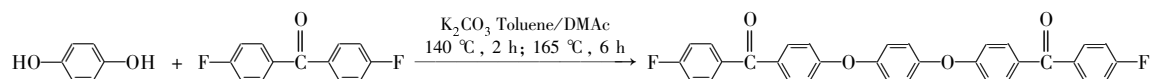
周其凤, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 中国科学院院士, 主要从事高分子合成及性能研究. E-mail: qfzhou@pku.edu.cn

气, 气体流速为 100 mL/min, 采用双旋模式, 根据损耗角正切 ($\tan\delta$) 的峰值温度确定固化树脂的玻璃化转变温度. 在 Bio-Rad FTS-65A 上测试红外光谱 (FTIR), 溴化钾压片. 在 VARIO EL 上进行元素分析 (EA) 测试. 在 ZAB-HS 气-质联用仪上进行质谱 (MS) 测试.

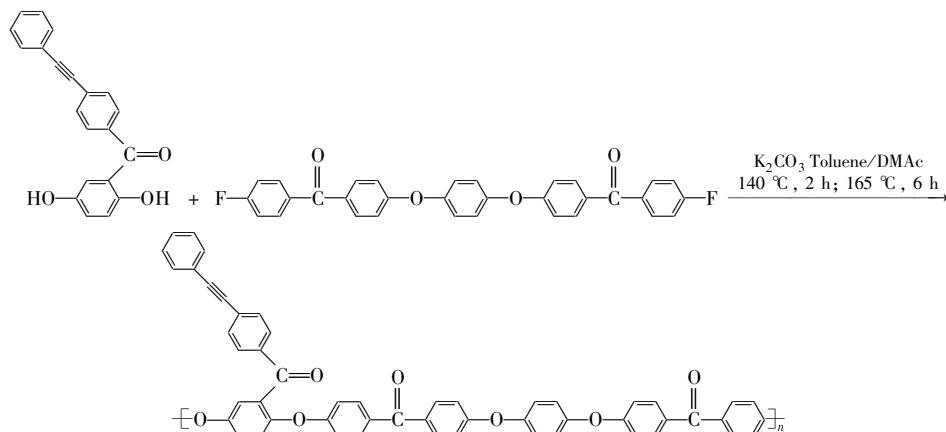
1.2 实验过程

2,5-二羟基苯[4-(2-苯乙炔)苯]甲酮 (PEBP) 由实验室自制. DSC 测得熔点为 185 °C; 质谱测得分子量 (m/z) 为 314; $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6), δ : 6.76 (d, 1H), 6.83 ~ 6.85 (d, 1H), 6.90 ~ 6.93 (dd, 1H), 7.45 ~ 7.46 (m, 3H), 7.60 ~ 7.62 (m, 2H), 7.69 ~ 7.76 (m, 4H), 9.12 (s, 1H), 9.80 (s, 1H). $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6), δ : 88.66, 92.08, 115.61, 117.79, 121.14, 121.76, 124.00, 126.28, 128.81, 129.24, 129.47, 131.32, 131.53, 137.10, 149.61, 149.98; 元素分析实测值 (%) 为 C 80.14, H 4.40; 计算值 (%) 为 C 80.24, H 4.49.

双氟大单体 FKEEKF 的合成: 在配备搅拌装置、分水器以及氩气保护装置的圆底三口烧瓶中加入 59.40 g (0.2700 mol) 4,4'-二氟二苯甲酮、9.41 g (0.0680 mol) 无水碳酸钾以及 150 mL *N,N*-二甲基乙酰胺和 180 mL 甲苯, 搅拌, 升高温度至 145 °C. 将 3.00 g (0.0270 mol) 对苯二酚溶解于 30 mL *N,N*-二甲基乙酰胺中, 缓慢滴加至体系中, 带水反应 12 h, 蒸出甲苯, 升温至 165 °C, 反应 4 h. 反应结束后, 将反应液倒入 10% 盐酸水溶液中, 过滤, 并用大量热丙酮反复洗涤, 最后用甲醇抽提 48 h, 干燥后得到白色粉末 13.00 g (产率 94%). 合成反应式如下:



交替共聚物的制备: 在配备搅拌装置、分水器以及氩气保护装置的圆底三口烧瓶中加入 0.80 g (0.0016 mol) FKEEKF、0.47 g (0.0015 mol) PEBP、0.46 g (0.0033 mol) 无水碳酸钾、30 mL *N,N*-二甲基乙酰胺以及 35 mL 甲苯. 搅拌, 升温至 145 °C, 回流带水 2 h. 然后升温至 165 °C, 将甲苯完全蒸出后, 反应 6 h. 反应结束后将反应液倒入 10% 盐酸水溶液中, 得到浅黄色粉末样品, 用去离子水煮沸 2 次, 再用甲醇抽提 48 h, 得到淡黄色粉末固体样品 1.15 g (产率 95%). 通过改变 FKEEKF 与 PEBP 的投料比, 可以获得具有不同分子量的聚合物样品. 合成反应式如下:



将 3 ~ 4 mg 聚合物样品置于 TGA 坩埚中, 在 TGA 热分析仪上升温至 370 °C, 恒温 1 h, 用于 TGA 测试. 将适量聚合物样品溶解于少量 DMF 中, 涂敷在玻璃纤维上, 置于含有浓硫酸作为干燥剂的干燥箱中, 于 40 °C 干燥 48 h, 然后采用热压的方法制备 DMA 测试样品, 其中, 树脂质量分数为 40%, 固化条件为 370 °C 保压 1 h.

2 结果与讨论

2.1 合成与表征

为了制备可交联聚芳醚酮交替共聚物, 采用“假高稀”技术合成了含氟大单体 (FKEEKF). 质谱测得 FKEEKF 的分子量 (m/z) 为 506; DSC 测试结果显示 FKEEKF 的熔点为 219 °C, 峰形尖锐; 元素分析

实测值(%): C 75.99, H 4.06, 与理论计算值(%)(C 75.88, H 3.98)相近. 上述结果证实成功合成了双氟大单体.

在室温下, FKEEKF 不溶于大部分有机溶剂, 但在 100 °C 左右可以完全溶解于 *N,N*-二甲基乙酰胺和 *N*-甲基吡咯烷酮等极性非质子溶剂中, 故该双氟大单体可以进一步与含有苯乙炔基的双酚单体 (PEBP) 聚合, 制备可交联聚芳醚酮交替共聚物. 通过改变 FKEEKF 与 PEBP 的相对投料比, 制备了一系列具有不同分子量的交替共聚物 (表 1). 随着分子量的降低, 聚合物的玻璃化转变温度有所降低. 由于侧基引入体积较大的苯乙炔基, 破坏聚合物分子链的规整性, 故这一系列聚合物在常用有机溶剂中显示出较好的溶解性, 室温下可以溶解于二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃以及 *N,N*-二甲基甲酰胺等常用有机溶剂中.

Table 1 Characterization of crosslinkable alternating poly(aryl ether ketone)s containing phenylethynyl groups

Sample	$n(\text{FKEEKF}) : n(\text{PEBP})$	M_n^a	M_w^a	PDI ^a	$T_g^{b/\text{°C}}$
PE-PAEK-1	1 : 1.05	5200	11000	2.12	172
PE-PAEK-2	1 : 1.15	3660	9370	2.56	168
PE-PAEK-3	1 : 1.25	3480	5660	1.63	163

a. Determined by GPC calibrated by polystyrene standards; *b.* measured by DSC with a heating rate of 10 °C/min in nitrogen.

2.2 聚合物的热交联

苯乙炔基在高温下可以通过自由基聚合的方式进行热聚合^[8]. 可交联聚合物的热交联工艺为空气条件下于 370 °C 处理 1 h. 比较热交联前后聚合物的红外光谱 (图 1) 可以看到, 固化后在 2122 cm^{-1} 处没有观察到对应于 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的吸收峰, 且交联聚合物不溶于有机溶剂, 说明聚合物进行了热交联. 交替共聚物在热交联过程中表现出优异的稳定性, 其质量损失低于 5%.

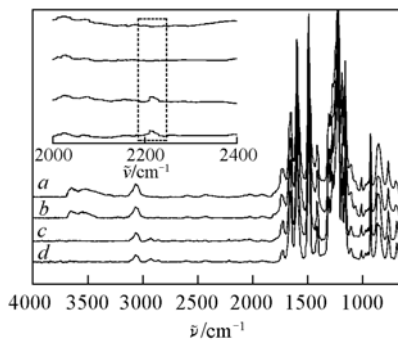


Fig. 1 FTIR spectra of uncured and cured alternating poly(aryl ether ketone)s containing phenylethynyl groups

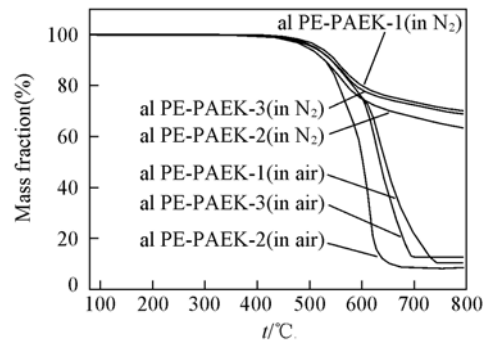


Fig. 2 TGA profiles of cured alternating poly(aryl ether ketone)s containing phenylethynyl groups

2.3 交联聚合物的热性能

交联聚合物的热性能采用 TGA 和 DMA 进行表征.

TGA 结果显示, 交联后的聚合物在空气和氮气中均表现出较高的热稳定性, 5% 失重温度高于 500 °C (图 2). 动态力学测试结果表明, 热交联可以有效提高聚合物的玻璃化转变温度. 交联后聚合物的玻璃化转变温度在 300 °C 左右, 并且聚合物在高温下具有较高的模量保留率 (图 3). 其中, PE-PAEK-2 固化物的热分解温度比 PE-PAEK-1 和 PE-PAEK-3 的低, 而其玻璃化转变温度则比 PE-PAEK-1 和 PE-PAEK-3 的高, 这可能与 PE-PAEK-2 预聚物的分子量分布较宽有关. 相对于高分子量聚合物而言, 较低分子量的聚合物通常表现出更好的加工性. 聚合物分子量的降低没有对聚合物的热性能产生

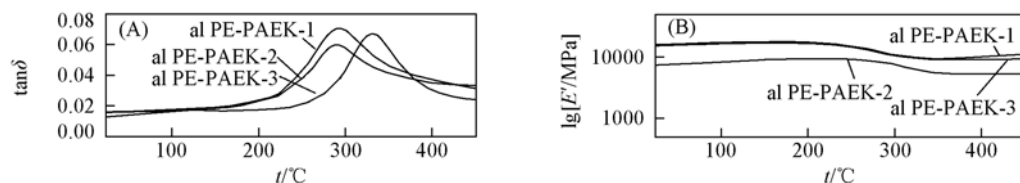


Fig. 3 DMA profiles of cured alternating poly(aryl ether ketone)s

明显影响,不同分子量的聚合物交联后具有相似的耐热等级.说明引入交联基团并适当降低分子量是改善聚芳醚酮的加工性同时保持其热性能的可行途径之一.

综上所述,我们合成了一系列含有苯乙炔基的可交联聚芳基醚酮交替共聚物,该系列聚合物固化前具有较好的溶解性,固化过程中显示出较好的热稳定性,固化后具有较高的玻璃化转变温度,且降低聚合物的分子量没有对固化物的热性能产生明显影响.该聚合物在高性能复合材料基体树脂方面具有潜在的应用价值.

参 考 文 献

- [1] McGrail P. T. . Polym. Int. [J], 1996, **41**: 103—121
- [2] Mami Ohno, Toshikazu Takata, Takeshi Endo. Macromolecules[J], 1994, **27**: 3447—3448
- [3] Wang S. J. , Meng Y. Z. , Tjong S. C. , *et al.* . J. Polym. Sci. , Part A: Polym. Chem. [J], 2003, **41**: 2481—2490
- [4] WANG Yang(王洋), MU Jian-Xin(牟建新), ZHU Chun-Sheng(祝存生), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(3): 586—588
- [5] MA Xiao-Ye(马晓野), GUAN Shao-Wei(关绍巍), CHEN Chun-Hai(陈春海), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **26**(3): 600—602
- [6] Yoshihiro Taguchi, Hiroshi Uyama, Shiro Kobayshi. J. Polym. Sci. , Part A: Polym. Chem. [J], 1997, **35**: 271—277
- [7] Kenneth A. Walker, Larry J. Markoski, Jeffrey S. Moore. Macromolecules[J], 1993, **26**: 3713—3716
- [8] Fang X. M. , Xie X. Q. , Christopher D. Simone, *et al.* . Macromolecules[J], 2000, **33**: 1671—1681

Synthesis and Thermal Properties of Crosslinkable Alternating Poly(aryl ether ketone)s Containing Pendant Phenylethynyl Groups

LI Wan-Wan, TANG Hao-Yu, CHEN Xiao-Fang, FAN Xing-He*, SHEN Zhi-Hao, ZHOU Qi-Feng*
(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract A series of crosslinkable alternating poly(aryl ether ketone)s containing pendant phenylethynyl groups were synthesized *via* aromatic nucleophilic substitution reaction. The resultant polymers show good solubility in ordinary organic solvents. The polymers not only underwent thermal crosslink reaction at elevated temperature but also exhibited good thermal stability during thermal cure process. The glass transition temperature of the cured polymers was improved. Furthermore, polymers with different average number molecular weight showed similar glass transition temperature and decomposition temperature.

Keywords Poly(aryl ether ketone)s; Crosslinking; Thermal property

(Ed. : W, Z)