

文章编号: 1000-5862(2013)06-0594-05

一种含氟和吡啶结构的双酚及其可溶性 聚醚醚酮的合成与表征

邓惠芳, 刘晓玲*, 程立技, 姜建文, 盛寿日*

(江西师范大学化学化工学院, 江西南昌 330022)

摘要: 以 4-三氟甲基苯甲醛、4'-羟基苯乙酮为主要原料, 通过改进的 Chichibabin 反应合成了一种新型的双酚单体——4-(4-三氟甲基苯基)-2,6-二(4-羟基苯基)吡啶, 继而将其与 4,4'-二氟二苯酮进行缩聚反应, 合成了一种主链含氟和 2,6-二苯基吡啶结构的聚醚醚酮, 并以 FTIR、DSC、WAXD 等对其结构和性能进行了表征. 研究表明: 聚合物的对数比浓黏度为 $0.65 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$, 耐热性优异, 所得聚醚醚酮玻璃化转变温度(T_g)为 $178 \text{ }^\circ\text{C}$, 在空气中, 5% 的热失重温度为 $556 \text{ }^\circ\text{C}$, 拉伸强度为 99.5 MPa , 杨氏膜量为 3.01 GPa , 断裂伸长率为 14%. 同时, 该聚合物为无定形结构, 在常温下可溶于 *N*-甲基吡咯烷酮、*N,N*-二甲基乙酰胺、四氢呋喃和氯仿等有机溶剂中, 介电常数为 2.62(1 MHz), 吸水率为 0.46%.

关键词: 4-(4-三氟甲基苯基)-2,6-二(4-羟基苯基)吡啶; 氟化含吡啶结构聚醚醚酮; 合成; 表征

中图分类号: O 633.22 **文献标志码:** A

0 引言

聚芳醚酮是一类具有优异的耐热、耐辐射、耐疲劳和耐化学腐蚀的特种工程塑料, 已广泛应用于电子、电器、宇航、核能等高科技领域^[1-2]. 传统的聚醚醚酮(PEK)、聚醚酮酮(PEKK)和聚醚醚酮(PEEK)等由于其主链的刚性和规整性, 难溶难熔, 不利于加工成型, 限制了该类材料在某些领域中的应用. 为此, 许多研究者对其进行了大量的结构改性, 如在分子主链中引入醚键、砜基等柔性的基团^[3], 引入苯基、甲基等侧基^[4-6], 以及引入氧化膦、萘环、氮杂萘环等扭曲、非平面的结构单元^[7-9], 以期获得既有优良耐热性又有良好溶解性的聚芳醚酮. 近年来, 聚芳醚酮作为低介材料的研究是这类高性能聚合物的研究热点之一. 降低聚芳醚酮的介电常数一般有 2 种方法: 一是在体系中引入三氟甲基等含氟基团^[4,10-12]; 二是在体系中引入酚酞、芴基和咕吨等大体积基团^[13-16]. 为了进一步探索热性能、溶解性能、机械性能和介电性能等综合性能优异的聚芳醚酮, 本文设计制备了一种新型的双酚单体——4-(4-三氟甲基苯基)-2,6-二(4-羟基苯基)吡啶, 并将其与 4,4'-二

氟二苯酮进行亲核取代反应, 制得了一种新型的含氟和 2,6-二苯基吡啶结构芳香族聚醚醚酮(PEEK), 并对其结构和性能进行了分析表征.

1 实验部分

1.1 主要试剂和测试仪器

4,4'-二氟二苯酮(熔点 $104 \sim 105 \text{ }^\circ\text{C}$, 实验室自制); 4-三氟甲基苯甲醛(西安维绿环保科技有限公司); 4'-羟基苯乙酮、醋酸铵、冰乙酸、碳酸钾和甲苯等(A.R. 级, 上海达瑞精细化学品有限公司); 环丁砜(TMS, 天津化学试剂厂), 使用前经精馏精制.

Perkin-Elmer SP One 傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片); Bruker Avance 400 MHz 核磁共振谱仪(CDCl_3 作溶剂, TMS 为内标); Vario EL III 型元素分析仪; Perkin-Elmer Pyris 1 差热扫描量热仪(温度范围 $50 \sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$, N_2 气氛); Perkin-Elmer TGA 7 热失重仪(温度范围 $50 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$, N_2 气氛); 日本岛津 AG-2000 A 型万能电子试验机($6 \text{ mm} \times 60 \text{ mm} \times 0.06 \text{ mm}$ 薄膜, 拉伸速度为 $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$); 日本理学电机 D/MAX-III B 全自动 X-射线衍射仪(Cu 靶 $K\alpha$, 电压为 30 kV , 电流为 15 mA), 扫描角度 $5^\circ \sim 40^\circ$; 用乌氏黏

收稿日期: 2013-08-20

基金项目: 国家自然科学基金(21064003, 51163008), 江西省主要学科学术和技术带头人培养计划(20113BCB22012)和江西省自然科学基金(20114BAB203014, 20132BAB206031)资助项目.

通信作者: 刘晓玲(1967-), 女, 江西永新人, 教授, 硕士, 主要从事高性能聚合物的研究.

盛寿日(1967-), 女, 江西上饶人, 教授, 博士, 主要从事有机高分子材料方面的研究.

度计测定聚合物的对数比浓粘度 ($0.5 \text{ g} \cdot \text{dL}^{-1}$ 的 DMAc 溶液, $(25 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$), 依据 $\eta_{inh} = \ln(t/t_0) / c$ ($\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$) 计算.

1.2 4-(4-三氟甲基苯基)-2,6-二(4-羟基苯基)吡啶的制备

将 4'-羟基苯乙酮 54.4 g (400.0 mmol)、4-三氟甲基苯甲醛 34.5 g (200.0 mmol)、醋酸铵 108.0 g (1.4 mmol)、冰醋酸 160 mL 加入到有氮气保护的 500 mL 三颈瓶中,于 $120 ^\circ\text{C}$ 加热回流 5 h,得到黄色溶液,冷却后,将反应液倒入到 2 000 mL 水中,析出大量黄色稠状固体状物,水洗、真空干燥后用正丁醇重结晶,得到黄色针状晶体 61.0 g,产率为 75%,熔点为 $220 ^\circ\text{C}$ (DSC). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 9.78 (s, 2H), 8.23 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 2H), 8.19 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 4H), 8.03 (s, 2H), 7.92 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 2H), 6.94 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), δ : 159.5, 155.5, 149.34, 141.4, 129.1, 128.5, 127.6, 125.8, 124.5, 122.8, 116.0, 115.6; FTIR (KBr), ν : 3 244, 3 052, 1 613, 1 548, 1 518, 1 392, 1 359, 1 331, 1 234, 1 165, 1 124, 1 070, 1 016, 952, 860, 831 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{NO}_2$ /%: C, 70.76; H, 3.96; N, 3.44. found /%: C, 70.55; H, 4.12; N, 3.52.

1.3 聚合物的制备

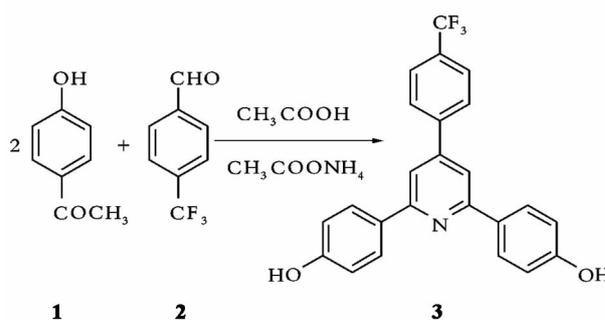
在配有油水分离器、温度计、机械搅拌器和氮气进出口的 250 mL 磨口三颈瓶中加入 TFMPBHPP 10.184 8 g (25.0 mmol)、4,4'-二氟二苯酮 5.455 1 g (25.0 mmol)、 K_2CO_3 4.520 0 g (32.5 mmol)、环丁砜 50 mL、甲苯 40 mL,在 N_2 保护下,逐渐升温至 $140 ^\circ\text{C}$ 脱水 2 h,再升温至 $160 ^\circ\text{C}$ 蒸馏去除甲苯,最后升温至 $220 ^\circ\text{C}$ 继续反应约 5 h,得到粘稠溶液.冷却至 $80 ^\circ\text{C}$ 将其倒入水中,粉碎,甲醇、水洗数次,于 $120 ^\circ\text{C}$ 真空干燥 10 h,得到白色粉末状固体样品,收率约为 97%.

2 结果与讨论

2.1 单体的合成和结构

如 Scheme 1 所示,以 4'-羟基苯乙酮和 4-三氟甲基苯甲醛为起始原料,通过改进的 Chichibabin 吡啶合成反应原理,得到了含吡啶和三氟甲基的新型双酚单体——4-(4-三氟甲基苯基)-2,6-二(4-羟基苯基)吡啶,收率为 75%,其红外光谱在 $3 244 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了较强的—OH 伸缩振动吸收峰,在 $1 124 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了— CF_3 的特征吸收峰.此外, $^1\text{H NMR}$ (见图 1)、 $^{13}\text{C NMR}$ 和元素分析结果与设计的

单体结构一致.



Scheme 1 双酚单体 3 的合成路线

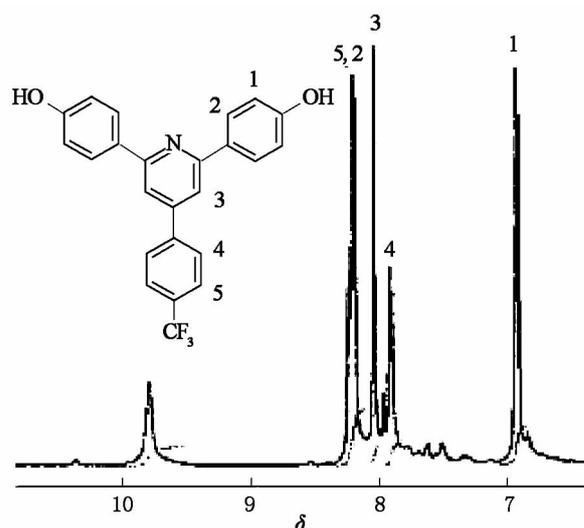


图 1 单体的 $^1\text{H NMR}$ 谱

2.2 聚合物的制备和结构

如 Scheme 2 所示,本文采用亲核取代反应,以无水碳酸钾作为双酚的成盐剂,以甲苯为带水剂,以环丁砜 (TMS) 为溶剂,反应体系先带水成盐 2 h,蒸除甲苯后,然后升温至 $220 ^\circ\text{C}$,并在氮气保护下,继续反应 5 h,得到高相对分子质量的聚合物,其对数比浓粘度为 $0.65 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$.

从聚合物的红外光谱 (见图 2) 可知, $1 661 \text{ cm}^{-1}$

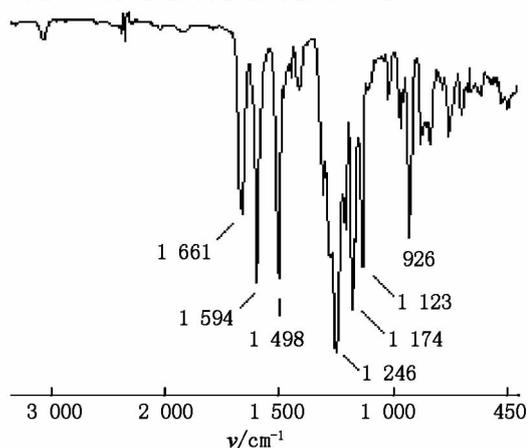
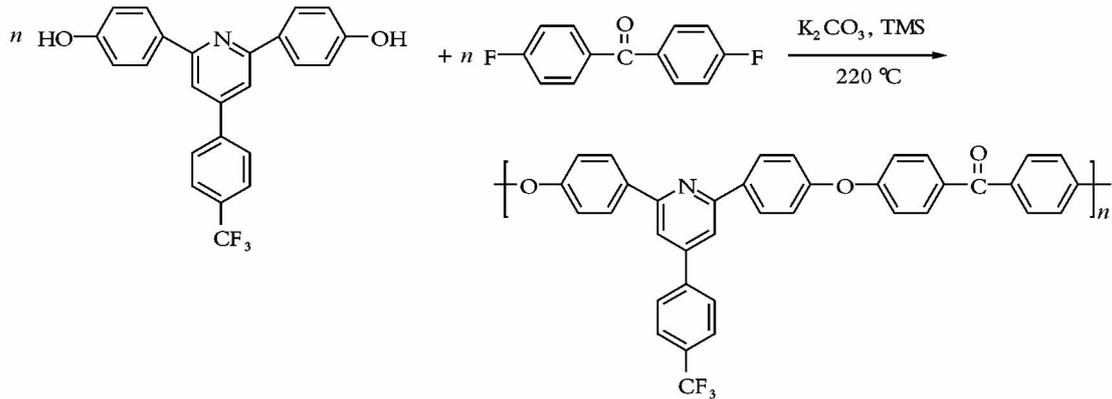


图 2 聚合物的 FTIR 谱

为羰基的特征吸收峰, 1594 、 1498 cm^{-1} 为苯环的骨架振动吸收峰, 1246 cm^{-1} 为芳醚的特征伸缩振动

吸收峰, 1123 cm^{-1} 为 C—F 的特征吸收峰, 证明单体之间发生了缩聚反应, 生成了相应的聚合物。



Scheme 2 聚合物的合成路线

2.3 聚合物的热性能

DSC 测试结果(见表 1)表明, 聚合物的玻璃化转变温度(T_g)为 $178\text{ }^\circ\text{C}$, 比传统的 PEEK ($T_g = 134\text{ }^\circ\text{C}$) 的高 $44\text{ }^\circ\text{C}$. 显然 2,6-二苯基吡啶结构单元的引入使得分子链的刚性增强, 导致大分子链段不易运动, 提高了所得 PEEK 的 T_g ; 聚合物无熔融温度, 说明它为非晶态结构. 热失重分析(见表 1 和图 3)表明, 在空气气氛中, 聚合物 5% 的热失重温度($T_{5\%}$)为 $556\text{ }^\circ\text{C}$, 说明该新型 PEEK 具有优异的耐热性.

表 1 氟化含吡啶结构 PEEK 的对数比浓粘度和热性能

$\eta_{inh}/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$
0.65	178	556

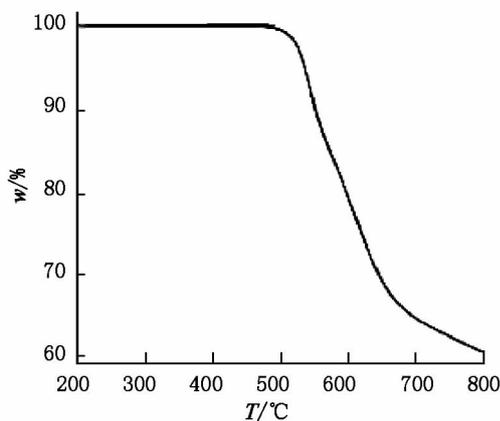


图 3 聚合物的 TGA 曲线

2.4 聚合物的结晶性能

图 4 为聚合物在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 30 min 后测得

的广角 X-射线衍射(WAXD)图, 为 1 个宽大的弥散峰, 说明所得 PEEK 为非晶态结构, 与 DSC 测试结果一致. 这主要是主链中 4-三氟甲苯等侧基增大了分子间距离, 破坏了分子主链的规整性, 使得大分子难以进行有序排列.

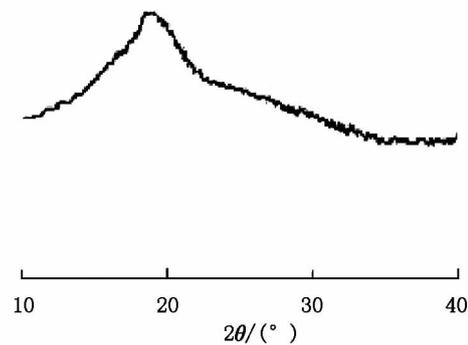


图 4 聚合物的 WAXD 曲线

2.5 聚合物的溶解性能和力学性能

常温下, 在 1 mL 溶剂中加入 0.01 g 样品, 测试所得 PEEK 的溶解性能(见表 2), 结果表明 4-三氟甲苯侧基的引入使得大分子链之间的距离增加, 溶剂分子容易渗入, 从而使得聚合物溶解性能得以提高. 除可溶于浓硫酸外, 所制备的新型 PEEK 在强极性非质子溶剂(如 NMP 和 DMAc)和弱极性溶剂(如 THF 和 CHCl_3)中均可溶解, 这对改善该类聚合物的加工性能和应用研究具有重要意义.

聚合物样品的拉伸强度、杨氏膜量和断裂伸长率分别为 99.52 MPa 、 3.01 GPa 和 14% (见表 3), 表明所得 PEEK 具有良好的枢机力学性能.

表 2 氟化含吡啶结构 PEEK 的溶解性能

DMF	DMAc	NMP	DMSO	THF	CHCl_3	Py	Acetone	MeOH	Toluene	浓 H_2SO_4
+	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+

+ : 溶解; - : 不溶解; DMF: *N,N*-二甲基甲酰胺; DMAc: *N,N*-二甲基乙酰胺; NMP: *N*-甲基-2-吡咯烷酮; DMSO: 二甲亚砜; THF: 四氢呋喃; Py: 吡啶.

表 3 氟化含吡啶结构 PEEK 的力学性能、介电常数和吸水率

拉伸强度/ MPa	杨氏模量/ GPa	断裂伸 长率/%	介电常数 (1MHz)	吸水率/ %
99.52	3.01	14	2.62	0.46

2.6 共聚物的介电常数和吸水率

通常,作为电介质材料应用于微电子领域的耐热有机高分子材料要求具有较低的介电常数. PEKKTM的介电常数为 3.3(1 MHz),从表 3 可以看出,本文所合成氟化含吡啶结构的 PEEK 的介电常数为 2.62(1 MHz),也比文献[4,10-12]报道的氟化 PEK 的介电常数(2.66~2.83)略低.此外,所合成氟化含吡啶结构的聚芳醚酮具有较低的吸水率(0.46%).

3 结论

本文成功制备了一种新型含三氟甲基和吡啶结构的双酚单体——4-(4-三氟甲基苯基)-2,6-二(4-羟基苯基)吡啶,继而与 4,4'-二氟二苯酮进行缩聚反应,得到了一种氟化含 2,6-二苯基吡啶结构的聚醚醚酮,该聚合物具有良好的溶解性、耐热性、电绝缘性和机械力学性能,预期在高新领域中有潜在的应用前景.

4 参考文献

- [1] Attwood T E, Dawson P C, Freeman J L, et al. Synthesis and properties of polyaryletherketones [J]. *Polymer*, 1981, 22(8): 1096-1103.
- [2] Rao V L. Polyether ketones [J]. *J Macromol Sci Rev Macromol Chem Phys*, 1995, C35(4): 661-712.
- [3] Wen Hongli, Song Caisheng, Tong Yongfen, et al. Synthesis and properties of poly(aryl ether sulfone ether ketone ketone) (PESEKK) [J]. *J Appl Polym Sci*, 2005, 96(2): 489-493.
- [4] 刘晓玲,林淑英,罗秋燕,等.新型甲基取代的聚芳醚酮醚醚酮无规共聚物的合成与表征 [J]. *江西师范大学学报:自然科学版*, 2005, 29(3): 189-192.
- [5] 余雯雯,宋铮,祝志芳,等.含间位苯基及芳酯基侧基聚芳醚酮的合成与表征 [J]. *江西师范大学学报:自然科*

学版 2010, 34(5): 520-524.

- [6] Zhao Xiulan, Zhang Qin, Xue Lixin, et al. Preparation and gel properties of poly(ether ether ketone) with pendent sulfonimide groups [J]. *J Appl Polym Sci*, 2013, 130(2): 1058-1063.
- [7] Chen Xiaoting, Sun Hao, Tang Xudong, et al. Synthesis and properties of novel phosphorus-containing poly(ether ether ketone)s [J]. *J Appl Polym Sci*, 2008, 110(3): 1304-1309.
- [8] Cheng Lin, Ying Lei, Feng Juan, et al. Novel heterocyclic poly(arylene ether ketone)s: Synthesis and polymerization of 4-(4'-hydroxyaryl) (2H) phthalazin-4-ones with methyl groups [J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2007, 45(8): 1525-1535.
- [9] 张莹,刘佰军,张云鹤,等.高 T_g 含萘聚芳醚酮的合成与性能 [J]. *高等学校化学学报*, 2008, 29(7): 1498-1500.
- [10] Liu Baiyun, Hu Wei, Chen Chunhua, et al. Soluble aromatic poly(ether ketone)s with a pendant 3,5-difluoromethylphenyl group [J]. *Polymer*, 2004, 45(10): 3241-3247.
- [11] 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]. *React Funct Polym*, 2006, 66(5): 559-566.
- [12] Yao Huling, Sheng Shouri, Jiang Jianwen, et al. Soluble copoly(aryl ether ether ketone)s containing xthanene and hexafluoroisopropylidene moieties [J]. *J Fluorine Chem*, 2012(144): 176-181.
- [13] 王忠刚,陈天禄,徐纪平.含不同取代基的 Cardo 聚芳醚酮的合成及表征 [J]. *高分子学报*, 1995, 38(4): 494-498.
- [14] Kawasaki S, Yamada M, Kobori K, et al. Synthesis and chemical, physical and optical properties of 9,9-diarylfloorene-based poly(ether-ether-ketone) [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(15): 5284-5289.
- [15] Honkhambe P N, Pasale S K, Bhairamadgi N S, et al. Poly(ether ether ketone)s and poly(ether ether ketone)s containing cardo decahydronaphthalene groups: Synthesis and characterization [J]. *J Appl Polym Sci*, 2011, 122(3): 1607-1613.

A Soluble Poly(Aryl Ether Ether Ketone) Based on a New Bisphenol Containing Fluorine and Pyridine Groups

DENG Hui-fang, LIU Xiao-ling*, CHENG Li-ji, JIANG Jian-wen, SHENG Shou-ri*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

Abstract: A new bisphenol monomer, 4-(4-trifluoromethylphenyl)-2,6-bis(4-hydroxyphenyl) pyridine was synthesized by a modified Chichibabin reaction using 4-trifluoromethylbenzaldehyde and 4'-hydroxyacetophenone as main original materials, which was then employed to prepare a new poly(aryl ether ether ketone) (PEKK) containing fluorine and 2,6-diphenylpyridine groups via aromatic nucleophilic substitution polycondensation with 4,4'-difluorobenzophenone and their structure and properties were studied using analysis techniques such as FTIR, DSC and WAXD. The results indicated the resulting PEKK with inherent viscosities of $0.65 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$ had excellent heat resistance with glass transition temperature of $178 \text{ }^\circ\text{C}$, 5% weight loss decomposition temperature of $556 \text{ }^\circ\text{C}$ in air. In the meantime, the new fluorinated PEKK showed a 99.5 MPa tensile strength, 3.01 GPa Young's modulus and 14% elongations at break. Besides, this new PEEK with lower dielectric constant of 2.62 (100 MHz) and low water absorption 0.46% was amorphous and was soluble in dipolar aprotic solvents such as *N*-methyl-2-pyrrolidone and *N,N*-dimethylacetamide and some common organic solvents like chloroform and THF at room temperature.

Key words: 4-(4-trifluoromethylphenyl)-2,6-bis(4-hydroxyphenyl) pyridine; fluorinated poly(aryl ether ether ketone) containing pyridine structure; synthesis; characterization

(责任编辑: 刘显亮)

(上接第 560 页)

- [7] Baccelli F, Blaszczyzyn B, Muhlethaler P. An aloha protocol for multihop mobile wireless networks [J]. IEEE Transactions on Information Theory, 2006, 52(2): 421-436.
- [8] Jacobsen M. Point process theory and applications [M]. Boston: Birkhauser, 2006.
- [9] Sousa E S, Silvester J A. Optimum transmission ranges in a direct-sequence spread-spectrum multihop packet radio network [J]. IEEE Journal on Selected Areas in Communications, 1990, 8(5): 762-771.
- [10] Recommendation ITU-R M. 1225, Guidelines for evaluation of radio transmission technologies for IMT-2000, 1997.
- [11] Gradshteyn I, Ryzhik I M, Jeffrey A. Tables of integrals, series, and products [M]. 7th ed. New York: Academic, 2007.

Downlink Outage Analysis in Single Antenna Two-Tier Networks

YANG Ding-cheng¹, ZHANG Wen-jian^{2*}

(1. Information Engineering School, Nanchang University, Nanchang Jiangxi 330031, China;

2. Jiangsu Posts & Telecommunications Planning and Designing Institute Company Ltd, Nanjing Jiangsu 210006, China)

Abstract: The downlink outage performance in single two-tier networks is studied. The mathematic expressions of outage probability in Macro cell and femto cell is derived. Especially, when inner-layer or inter-layer interfering signal path loss exponent $\alpha = 4.0$, the interference aggregation from inner-layer or inter-layer obey Lévy stable distribution. The closed expressions of downlink average outage probability in each layer by mathematic analyzes is derived. Using numerical simulations, it reveals the performance of different parameters on the impact of outage probability, and proved the theoretical analysis.

Key words: two-tier network; outage probability; femtocell; inter-layer interference

(责任编辑: 冉小晓)