

文章编号: 1005-0523(2004)01-0140-03

酚酞改性聚芳醚腈的研究

章家立, 黄晓东, 王 卫

(华东交通大学 化学化工系, 江西 南昌 330013)

摘要:利用无规共缩聚的方法用酚酞(PhPh)对间苯二酚(RS)和2,6-二氯苯甲腈的均聚物聚芳醚腈(PCE)进行改性研究.用红外光谱(IR)、广角X射线衍射(WAXD)、差示扫描量热法(DSC)、热失重(TG)等方法研究了改性共聚物的结构、溶解性能、结晶性能以及热性能.结果表明,随着PhPh含量的增加,改性聚芳醚腈共聚物的规整度下降,由致密型转变为疏松型;溶解性能由耐溶剂型到可溶于大部分极性溶剂;结晶性能由结晶型高聚物到无定形; T_g 逐渐升高,但在两个均聚物 T_g 之间,改性后的共聚物的 T_d 与PhPh的含量有关.

关键词:聚芳醚腈;酚酞;间苯二酚;共聚改性

中图分类号: O632.61

文献标识码: A

聚芳醚腈是一种结构比较规整的半结晶高聚物^[1],而且其分子主链和侧链分别含有刚性的苯环和腈基,使得聚芳醚腈具有耐高温热稳定性^[2,3],同时主链上的醚键,又使它有一定的柔顺性,因此其玻璃化转变温度(T_g)与聚醚酮(PEK)类要低^[4],优良的性能使其在特种工程材料方面具有广阔的前景.目前主要在提高分子量方面有较多研究. Daly用四氢铝锂在四氢呋喃中还原PCE,得到了很有前途的功能高分子^[5],为聚芳醚腈开辟了一条新的应用途径.但是,这种功能高分子仅仅局限在低分子量,PCE的力学性能和热稳定性必然要受到影响.从对聚芳醚腈的性能研究发现:高分子量的PCE具有很强的耐溶剂性,因而使其在合成处理和扩大其应用范围方面具有一定的局限性. Takekoshi等^[6]在合成高分子量的聚芳醚腈时,研究了结构与性能的关系,不同的二酚的位阻可以影响PCE分子链间的一CN基的偶极-偶极相互作用力.同时, Matsuo等^[7]认为利用酚酞制备聚芳醚腈具有加速反应的特点;再者,酚酞是含柔性结构单元,又具有大的侧基,对于改善聚芳醚腈有一定的作用,酚酞的引入不破坏

或较少破坏分子链的刚性.按照分子设计的原理,尽可能不影响或较少影响其力学性能和热稳定性.本文选择了酚酞(PhPh)和间苯二酚(RS)与2,6-二氯苯甲腈进行无规共聚,企图在较温和的反应条件下制备高分子量溶解性突出的聚合物.然后利用红外光谱(IR)对其结构进行了研究.结果发现,随着PhPh含量的增加高聚物的规整度下降,由致密型转变为疏松型;其溶解性能由耐大部分极性溶剂转变为可溶于大部分极性溶剂的高聚物.该实验还从X-射线衍射(WXAD)和差示扫描量热法(DSC)对改性聚芳醚腈做了相应的研究,结果表明与红外光谱的研究一致.

1 实验部分

1.1 试剂

酚酞(PhPh),分析纯(湘中地质研究所);2,6-二氯苯甲腈(DFBN)(江苏邗江化工总厂),经多重结晶后使用;间苯二酚(RS)(Aldrich)直接使用;N-甲基吡咯烷酮(NMP),PC,使用前经减压蒸馏处理.

收稿日期: 2003-07-20

作者简介: 章家立(1968-),江西高安人,华东交通大学基础科学学院化学化工系讲师.

1.2 样品的制备

用 PhPh 改性 PCE 样品按文献的方法进行^[8]. 在装有带分水器的三瓶中加入按 Table 1 比例的 PhPh 和 RS, DFBN 7.094(0.051mol) 的量保持不变(二酞总的 mol 数与 DFBN 的 mol 数比始终保持在 1:1), 在高纯氮的保护下, 在 NMP 溶液中, 分别合成了不同 PhPh 量改性后的聚芳醚腈产品, 纯化后得灰白色粒状样品.

1.3 性能测定

用乌氏粘度计测定, 溶剂为 NMP, 溶液的浓度为 0.2 g/dL; 红外光谱由 Nicolet FTIR-560 型红外光谱仪测定; 溴化钾压片; DSC, 用日本 Shimadzu DT-40 型热分析仪, 氮气保护, 以 10 °C/min 升温速度进行测定; TG, 用日本 Shimadzu DT-40 型热分析仪, 在氮气气氛中, 气流为 45 mL/min, 升温速率为 20 °C/min; WAXD 用日本 Rigaku D/MAX-3A 型自动 X-射线衍射仪, 采用 Cu 靶, 扫描范围: 5-40°, 扫描速度: 2°/min.

2 结果与讨论

2.1 特征谱带的归属

由于大分子的规整结构, 结晶高聚物的红外光谱相对比较复杂. Zerbi 等^[9]将结晶共聚物的谱带按其对应的结构特征归为四类: 构像谱带、立构规整性谱带、构象规整性谱带、结晶谱带. PCE 在红外光谱能观察到构象谱带、构象规整性谱带. 对改性后的 PCE 和未改性 PCE 的红外光谱研究, 我们发现在高聚物的红外光谱中, 其谱带对高聚物结构变化的敏感程度是不同的, 其中一些谱带对高聚物变化是不敏感的, 见 Fig. 1 1477 cm^{-1} 、1017 cm^{-1} 归属苯环的 CH 面内弯曲振动; 1250 cm^{-1} 归属 C-O-C 伸缩振动, 它们的位置和强度均不随高聚物结晶状态的变化而改变(它们可作为内标定). 但也有一些谱带对高聚物结晶状态的变化是敏感的, 如, 973 cm^{-1} 、898 cm^{-1} 它们是随着结晶度的变化而改变, 如果将其看作是结晶高聚物的谱带, 其峰的强度随 PhPh 量的增加而减弱. 用 $R(x)$ 来表示其相对强度, 未改性时 973 cm^{-1} 和 898 cm^{-1} 分别为 0.124 和 0.279, 改性后 PhPh 组份为 10%、20% 的 973 cm^{-1} 和 898 cm^{-1} 相对强度分别为 0.082 和 0.096, 0.054 和 0.068, 随 PhPh 增加有递减趋势, 但当 PhPh 组分达 30% 时, 898 cm^{-1} 谱带已完全消失, 而 973 cm^{-1} 仅剩一个小的肩峰. 按 Kobayashi 等^[10]认为结晶谱带强度的减

弱是由于聚合物规整构象的序列长度变短的缘故. 在结晶的共聚物中, PCE 序列被进入分子链的 PhPh 单元所切断. 这种包含 PhPh 单元的 PCE 相邻单元间的振动偶合和未改性的 PCE 无限长的正常序列是不相同的, 因此结晶谱带强度受到统计长度的影响. 从 PCE 的分子结构可知: 未改性缩聚所形成的高聚物, 排列较为规整, 分子的排列是有序的, 链段分别存在于晶区和非晶区中, 但如果用共缩聚改性后, 分子的规整度下降, 甚至完全破坏, 分子的排列成为无序, 链段仅存在于非晶区中, 聚合物由结晶性转变为无定形, 与 Fig. 2 结果的非常吻合. 但 973 cm^{-1} 、898 cm^{-1} 是否属结晶谱带还有待今后进一步研究工作.

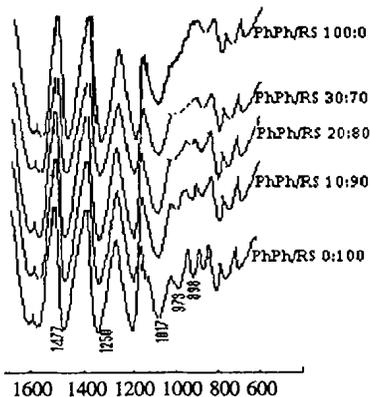


Fig. 1 IR spectra of PCE and modified PCE

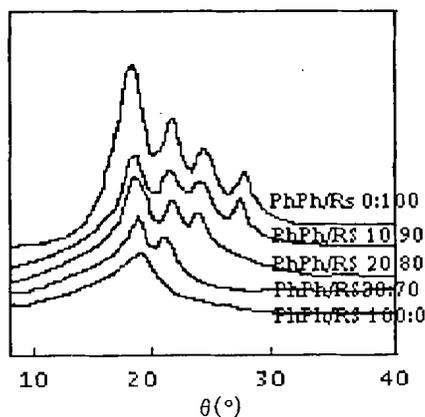


Fig. 2 WAXD curve of modified PCE

2.2 结晶性能

从红外光谱特征谱带的分析可知, 由于分子链中被 PhPh 插入, 大分子的长程有序结构遭到破坏, 因此样品结晶度降低, 最后完全失去. 按照共缩聚对结晶性能的影响特点, 它与单元的组成有一定的关系, 我们着重考察了 PhPh/RS 不同比例合成的样品的结晶行为, 用 WAXD 对不同的样品作了对比, 结果发现, 随着 PhPh 的含量的增加, 样品的结晶衍

射峰逐渐减弱,当 PhPh 的量达到 40%时,其 X-射线衍射峰为非结晶共聚物衍射峰. 见 Fig. 2. X-射线衍射峰与红外光谱的变化相吻合,进一步说明分子链从有序向无序的转变,聚合物结晶性由结晶转变为非结晶.

2.3 比浓粘度 η

Table 1 The results of experiment at various condition

RS/		聚合条件		η	T _g	T _m	结晶状态
PhPh	溶剂	温度/°C	时间/h				
100:0	NMP	200	5	1.26	148.1	335	结晶
90:10	NMP	200	5	0.96	160.1	291	结晶
80:20	NMP	200	4	0.89	174.9	260	结晶
70:30	NMP	195	4	0.81	185.9	252	结晶
60:40	NMP	195	4	0.78	190.5		无定形
50:50	NMP	195	4	0.70	200.3		无定形
40:60	NMP	190	4	0.65	210.2		无定形
30:70	NMP	190	4	0.61	219.3		无定形
0:100	NMP	190	4	0.53	260.1		无定形

用 RS 与 DFBN 缩合成的均聚物 PCE 在文献^[8]中已经报道. 其特性粘度 η ,以 NMP 作溶剂,溶液的浓度为 0.2 g/dL,测得样品的特性粘度 η 最大为 1.26;而用 PhPh 与 DFBN 缩合成的均聚物,其特性粘度 η 最大为 0.53. 当用 PhPh 改性 RS 与 DFBN 缩合成的 PCE,它们的 η 均比均聚物要低,主要是庞大的 PhPh 的引入阻碍了分子量的增长. 见 Table 1,且随 PhPh 量的增加呈递减趋势. 说明 PhPh 改性 PCE 的 η 与 PhPh 的量有一定的关系,当 PhPh 的量达到 30%时,与 RS 和 DFBN 缩合成的均聚物相比特性 η 将下降 35.7%,因此在保持或较少减少均聚物的优良性能的前提下,控制 PhPh 的量是必要的.

2.3 溶解性能

Table 2. 是各不同比例改性的聚芳醚腈在常见极性溶剂的溶解情况,我们不难发现,随着 PhPh 的增加,可溶性范围增大,当 PhPh 达到 50%时,在各种溶剂中溶解度大大增大,与红外光谱和结晶行为的研究是一致的,说明引入柔性结构单元和引入大的侧基对改善聚合物的溶解性有一定的促进作用.

Table 2 The solubility of modified PCE

溶剂	PhPh/RS (mol)										
	0/100	10/90	20/80	30/70	40/60	50/50	60/40	70/30	80/20	90/10	100/0
NMP	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
DMSP	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
CHCl ₃	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
C ₂ H ₄ Cl ₂	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

CH ₂ Cl ₂	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
THF	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
DMF	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+

+ soluble; - insoluble

2.4 热性能

用 DSC 和 TG 对共聚物的热性能进行了研究,见 Fig. 3、Fig. 4 从 DSC 测出的结果可以看出:当 Ph-Ph/RS 比例增大时,共聚物的结晶峰和熔融峰逐渐消失,而 T_g 逐渐增大,且 T_g 值在两个均聚物的 T_g 之间. 分解温度 T_d(按失重 5%)却随着 PhPh 的增加而降低,但当 PhPh 达到 50%时,其分解温度又开始上升. 原因可能有两点:1、是形成无规共聚物后规整度下降,从而使得 -C≡N 与 -C≡N 基之间相离较远,在高温下形成交联较困难. 再者 PhPh 含量较小时,主要以 RS 为主,所形成的分子量相对降低,因而分解温度下降. 2、当 PhPh 大于 50%时,PhPh 起主要作用,因为 PhPh 的侧基较大,分子链的刚性反而增大,所以分解温度又出现上升趋势.

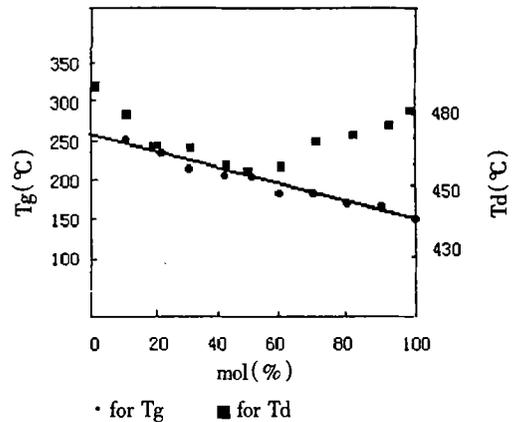


Fig. 3 The relation of T_g and T_d to the composition of RS

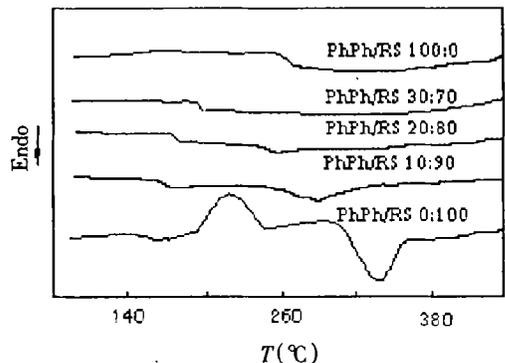


Fig. 4 DSC curves of the different PCE

参考文献:

[1] Matsuo S, Tmuurakami T, Takasawa R, J. Polym. Sci. Chem. Ed, 1993, 31, 3439~3447. (下转第 146 页)

Study on the Effect of Water-soluble C₆₀ Derivatives on the Mouse Thymus Cells Growth

JIN Ya-xu¹, HUANG Xiao-dong²

(1. School of Natural Science; 2. Office of Scientific Research, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: The scavenging activities of two water-soluble C₆₀ derivatives, fulleranol and β-alanine C₆₀ adduct, on superoxide anion free radical were studied by modified pyrogallol auto-oxidation method at 25°C, in a total volume of 4.5 ml, buffered with pH 8.2 50 mmol/L Tris-HCl. The experimental results indicate that these two water-soluble C₆₀ derivatives are all good free radical scavengers, and the scavenging efficiencies become much higher with the concentrations of C₆₀ derivatives. The effects of water-soluble C₆₀ derivatives on the mouse thymus cells growth were also investigated, and the experimental data show that fulleranol and β-alanine C₆₀ adduct could enhance cells' activities and prolong their life span.

Key Words: water-soluble C₆₀ derivatives; superoxide anion free radical; MIT colorimetric analysis; mouse thymus cells

(上接第 142 页)

[2] Anderson D, Holovka J, J. Polym. Sci. Chem. A-1, 1966, 4, 1689~1702.

[3] Grassie N, Meguchar R, Eur. Polym. J. 1972, 8, 257~269.

[4] Mohanty D, Hedrich T, Cohetz K, Polym. Prepr. 1982, 23(1), 284~302.

[5] Takekoshi T, Wirth J, Heath D, J. Polym. Sci. Chem. Ed, 1980, 18, 3069~3082.

[6] Verborget J, Marvel C, J. Polym. Sci. Chem. Ed, 1974, 12, 651

~667.

[7] Matsuo S, Shigera, Manufacture of modified polycyanoanylethers, JP. 62 275 124 [87 275 124].

[8] Liao Weilin(廖维林), Zhang Jiali(章家立), Wang Sheng(王生), Cui Goudi(崔国娣) Acta Polymerica Sinica(高分子学报) 1998, (3), 287~292.

[9] Zerbi G, XiamPELLI F, Zamboni V, J. Polym. Sci. Chem. 1964, C7, 141~152.

[10] Kobayashi M, Tsumura K, Tadokoro H, J. Polym. Sci. 1968, A2, 6, 1493~1506.

Studies on Poly (Cyanoanylether) Modified By Phenolphthalein

ZHANG Jia-li, HUANG Xiao-dong, WANG Wei

(Department of Chemistry&Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: The modified polycyanoanylethers were prepared by reaction of phenolphthalein, resorcinol and 2, 6-difluorobenzonitrile by using the method of random copolycondensation. They were characterized with IR·WAXD·DSC and TG, etc. The results showed that the degree of regularity of the PCE would decrease with increasing of content of phenolphthalein increasing. When phenolphthalein was 40%, the copolycondensation was amorphous. The results of DSC were accordance with that of WAXD. The experiment still showed that the solubility of the modified polycyanoanylethers was greatly improved.

Key words: poly(canoanylether); resorcinol; phenolphthalein; copolcondensation modification