

光交联型聚苯醚的合成与表征

李香丹¹, 向芹¹, 何思威¹, 李立忠¹, 申凤善²

(1 中南民族大学 化学与材料科学学院, 湖北 武汉 430074; 2 延边大学 理学院, 延吉 133002)

摘要 *N*-溴代丁二酰亚胺(NBS)与聚苯醚(PPO)进行溴化反应,合成了溴化率为15%的溴化聚苯醚(BPPO)。BPPO再与4-羟基查尔酮(4-HC)反应合成了光敏性聚苯醚(PPPO),并通过UV光照射合成了光交联型聚苯醚(cPPO),利用¹H NMR, FT-IR, UV-Vis, TG和拉力测试对聚合物结构和性能进行表征。结果表明:光交联可提高聚苯醚的耐溶解性和机械性能。

关键词 聚苯醚; 查尔酮; 光交联

中图分类号 O630 **文献标识码** A **文章编号** 1672-4321(2019)02-0161-04

DOI 10.12130/znmzdk.20190201

引用格式 李香丹, 向芹, 何思威, 等. 光交联型聚苯醚的合成与表征 [J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2019, 38(2): 161-164.

LI Xiangdan, XIANG qin, HE Siwei, et al. Synthesis and characterization of photocrosslinked polyphenylene ether [J]. Journal of South-Central University for Nationalities (Natural Science Edition), 2019, 38(2): 161-164.

Synthesis and characterization of photocrosslinked polyphenylene ether

LI Xiangdan¹, XIANG Qin¹, HE Siwei¹, LI Lizhong¹, SHEN Fengshan²

(1 College of Chemistry and Materials Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China;

2 College of Science, Yanbian University, Yanji 133400, China)

Abstract Polyphenylene oxide (BPPO) with a bromination ratio of 15% was prepared by the reaction of polyphenylene oxide (PPO) with *N*-bromosuccinimide (NBS), and a photosensitive polyphenylene oxide (PPPO) was synthesized by the reaction between BPPO and 4-hydroxy chalcone (4-HC). After UV irradiation, photocrosslinked polyphenylene ether (cPPO) was produced, and the chemical structures and the properties of the polymers were investigated by ¹H NMR, FT-IR, UV-Vis, TG and tensile testing. The results showed that photocrosslinking could improve the solvent resistance and mechanical properties of the polyphenylene ether.

Keywords polyphenylene oxide; chalcone; photocrosslinked

聚苯醚(PPO)是一种热塑性工程材料,具有高玻璃化转变温度、优良的力学性能、电性能、耐化学药品性及尺寸稳定性等优点^[1-3],但纯PPO耐溶剂性差和冲击强度低,在一定程度上限制了其应用发展,为克服这些缺点,必须对其进行改性^[4],90%以上应用于工业均为改性PPO^[5]。制备热固性PPO也是一种有效的改性方法^[6],它通过在PPO中引入可交联基团^[7-9]和经热或光交联方法形成热固性体系^[10-13]。本文在前期研究的基础上^[14,15],将溴化后的PPO侧链上引入可光交联的查尔酮基团,在常温经UV光照后,制备具有良好的耐溶剂性和机械性

能的热固性光交联型聚苯醚(cPPO)。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚苯醚(PPO,蓝星化工新材料,分子量5万);*N*-溴代丁二酰亚胺(NBS,分析纯,Aladdin);氯苯、四氢呋喃(THF)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,用无水MgSO₄除水减压蒸馏提纯);过氧化苯甲酰(BPO,化学纯,国药集团上海化学试剂厂);四丁基溴化铵(TBAB,纯度99%,Aldrich);碳酸钾(纯度99.5%,

收稿日期 2018-06-19

作者简介 李香丹(1975-),女,教授,博士,研究方向:功能高分子,E-mail:lixiangdan@mail.scuec.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(51243005)

昭和); 4-羟基查尔酮(4-HC) 参考文献 [16] 合成.

核磁共振谱仪 (Bruker-400MHz 型, 瑞士 Bruker, CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标); 智能傅立叶红外光谱仪 (NEXUS 470 型, 美国 Nicolet, KBr 压片法); 紫外/可见分光光度计 (SHIMADZU UV-2450 型, 日本岛津); 紫外曝光仪 (KW Large Area Light Source, Model 9119X 型, 美国 Newport); TG (TG 209F3 型, 德国 NETZSCH); 拉力测试机 (AI-7000M, 高铁检测仪器).

1.2 溴化聚苯醚(BPPO)的合成

在配有球形冷凝管和磁力搅拌的 50 mL 两口烧瓶中加入 1 g (8.3 mmol) PPO 和 20 mL 氯苯, 在氮气保护下加入 2.2248 g (12.5 mmol) NBS 和 0.1460 g (0.6 mmol) BPO, 在 80 °C 反应 1 h 后, 在甲醇中沉淀得到橘黄色粉末, 依次在水和乙醇中重沉淀, 抽滤, 在 50 °C 真空干燥箱干燥, 反应过程如图 1 所示.

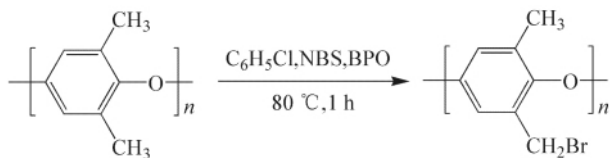


图 1 BPPO 的合成示意图

Fig.1 Reaction for the synthesis of BPPO

1.3 光敏性聚苯醚(PPPO)的合成

在 50 mL 单颈瓶中加入 0.2 g BPPO (1.5 mol) 和 6 mL DMF, 完全溶解后, 加入 76.5 mg 4-HC (0.3 mmol), 94.2 mg (0.7 mmol) K₂CO₃ 和 219.8 g (0.7 mmol) TBAB, 在 35 °C 避光反应 1.5 h, 于甲醇中沉淀得黄色粉末即为初产物, 在水中重沉淀数次, 抽滤, 在 50 °C 真空干燥箱干燥, 反应过程如图 2 所示.

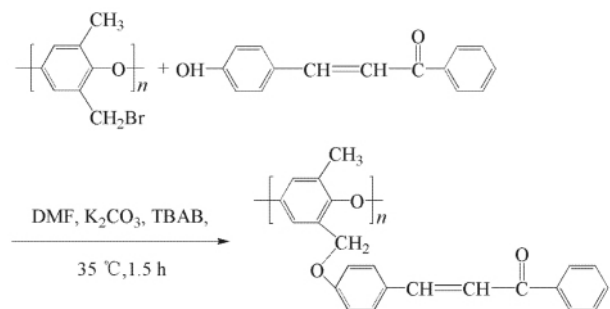


图 2 PPPO 的合成示意图

Fig.2 Reaction for the synthesis of PPPO

1.4 PPPO 光敏性测试

将 PPO-HC 溶于 DMF 中, 在石英玻璃上流延铺膜, 置于 60 °C 烘箱中烘干. 用 350~450 nm 波段 UV 光照射不同时间, 通过 UV-Vis 测试得到不同照射时间对应的紫外光谱图. 根据碳碳双键的特征吸收峰

吸光度随 UV 光照射时间的变化率来计算聚合物的交联程度. 计算公式如 (1) 所示:

$$\text{光交联程度} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中 A_0 和 A_t 分别表示在最大吸收波长处光照时间为 0 和时间为 t 的吸光值.

2 结果与讨论

2.1 PPPO 的合成与表征

以 NBS 为溴化剂, 对 PPO 进行溴化合成 BPPO, 再将 BPPO 与 4-HC 反应, 得到光敏性的 PPPO, 并通过 ¹H NMR 和 FT-IR 对聚合物结构进行了表征. 结果见图 3 和图 4 所示.

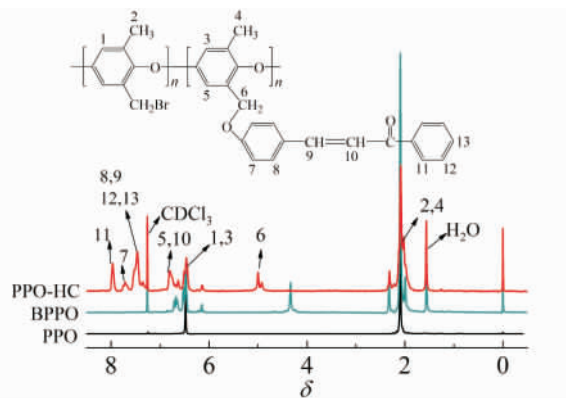


图 3 聚合物的¹H NMR 谱图

Fig.3 ¹H NMR spectra of polymer

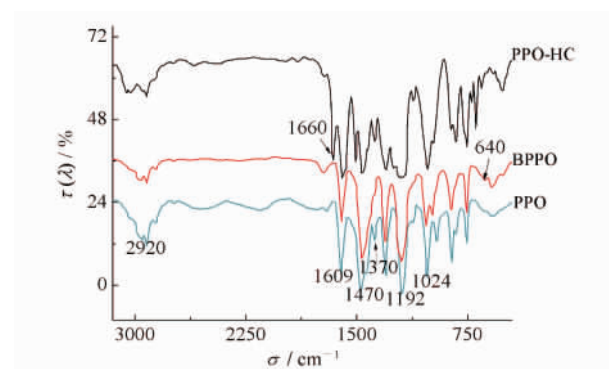


图 4 聚合物的 FT-IR 谱图

Fig.4 FT-IR spectra of polymer

由图 3 可知: PPO 主链上两个—CH₃ 氢的质子峰在 2.09 处, 苯环上氢的质子峰在 6.92~6.74 处; 而 BPPO 在 4.34 处出现了新峰, 对应—CH₂Br 的氢质子峰, 证明成功对聚苯醚甲基进行了溴化. 通过 BPPO 的 ¹H NMR 上—CH₃ 与—CH₂Br 的质子峰峰面积关系, 计算得到溴化率为 15%. PPPO 化学位移值在 4.34 的—CH₂Br 的氢峰消失, 而在 4.93~5.01

处出现的新峰归属于 $-\text{OCH}_2-$ 的质子峰,说明苯基上的溴完全被查尔酮取代。

聚合物的 FT-IR 如图 4 所示.可以看出:在 $2930, 1370 \text{ cm}^{-1}$ 分别对应 PPO 主链上甲基的伸缩振动峰和弯曲振动峰, $1620, 1490 \text{ cm}^{-1}$ 均为聚合物主链上苯环的骨架振动峰, $1180, 1120 \text{ cm}^{-1}$ 为醚键的伸缩振动峰,在 640 cm^{-1} 处出现新峰对应 $-\text{CH}_2\text{Br}$ 中 $\text{C}-\text{Br}$ 的特征吸收峰,证明成功对聚苯醚进行了溴化. PPPO 在 640 cm^{-1} 处峰完全消失,同时在 1670 cm^{-1} 处出现新峰对应查尔酮结构中 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰,进一步表明成功合成了光敏性聚苯醚。

2.2 PPPO 的光敏性测试

PPPO 的光敏性通过测试其在 $350 \sim 450 \text{ nm}$ 波段的紫外光下照射时的 UV-Vis 谱图和光交联程度图来考察,结果如图 5 所示。

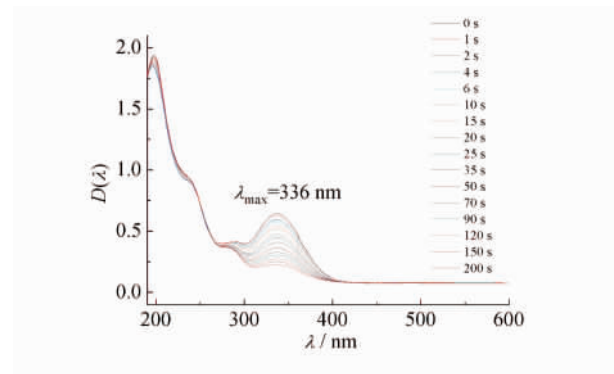


图5 PPPO 的 UV-Vis 光谱图

Fig.5 UV-Vis spectra of PPPO

由图 5 可见:聚合物在 336 nm 波长处出现最大特征吸收峰 (λ_{max}),为聚合物侧链上查尔酮基团 $>\text{CH}=\text{CH}<$ 特征吸收峰.在 UV 光照射下, λ_{max} 逐渐降

低,由于在 UV 照射下,查尔酮基团上 $>\text{CH}=\text{CH}<$ 之间发生光交联反应,随着光照时间的增加,查尔酮基团上的 $>\text{CH}=\text{CH}<$ 减少,说明 PPPO 具有良好的光敏性。

PPPO 的光交联程度可通过聚合物的 UV-Vis 光谱图中 λ_{max} 的吸光度与时间的关系进行计算,图 6 是 PPPO 的光交联反应程度和时间的关系示意图.由图 6 可知:在 50 s 内光反应速率较快,光反应程度达到 44% ,之后反应速率逐渐缓慢,最后趋于平缓,由于已经形成的交联网状结构阻碍了进一步光交联反应,最大光交联程度可达到 64.7% 。

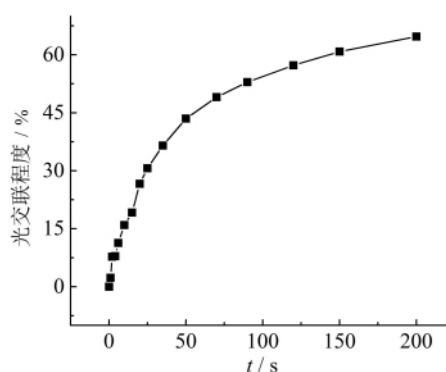


图6 PPPO 中 $>\text{C}=\text{C}<$ 的光反应速率图

Fig.6 Photo reactions rate of $>\text{C}=\text{C}<$ in PPPO

2.3 聚合物的溶解性测试

PPO, PPPO 和 cPPO 的溶解性见表 1.由表 1 可见: PPO 溶于 THF, CHCl_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 等有机溶剂中,而侧链上引入查尔酮结构以后其溶解性增加,不仅溶于 THF, CHCl_3 等常用的有机溶剂中,还溶于 DMF 等非质子溶剂中,用紫外光照射 90 s 后的交联聚合物不溶于任何溶剂,表明交联提高了聚合物的耐溶剂性。

表1 溶解性测试

Tab.1 Solubility test of polymer

溶 剂	DMF	DMAc	DMSO	NMP	THF	CHCl_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	甲苯	甲醇
PPO	-	-	-	-	+	+	+	+	-
BPPO	+	+	-	+	+	+	+	+	-
PPPO	+	+	+	+	+	+	+	+	-
cPPO	-	-	-	-	-	-	-	-	-

注: +表示溶解; - 表示不溶

2.4 聚合物的热性能测试

PPO, PPPO 及 cPPO 的热稳定性如图 7 所示.由图 7 可见: PPO 在 $439 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始分解,为聚合物主链的分解; PPPO 的热分解分为两个阶段, $302 \text{ }^\circ\text{C}$ 为侧链查尔酮的分解, $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 为 PPO 主链的分解;而交联之后其热稳定性稍微提高,分别提高到了 $304 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $402 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.5 聚合物的机械性能测试

PPO, PPPO 和 cPPO 的机械性能测试见表 2.由表 2 可知:交联后聚合物的杨氏模量和拉伸强度较 PPO 分别增加了 122.1 MPa 和 11.1 MPa ,说明交联增加了聚合物的机械性能.交联后,聚合物的断裂伸长率有所下降,这与交联后聚合物的脆性增大,韧性降低有关。

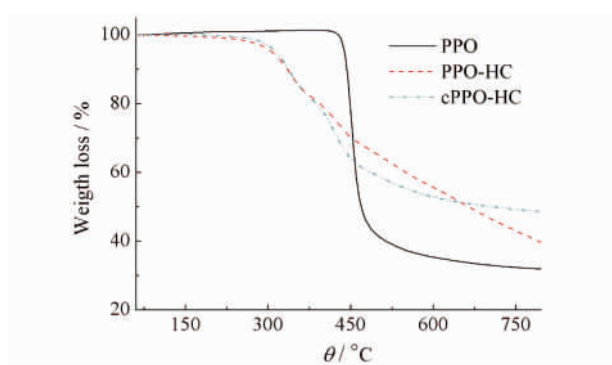


图7 聚合物的热重曲线

Fig.7 TG curves of polymer

表2 聚合物的机械性能测试

Tab.2 Mechanical properties test of polymer

试样	杨氏模量/MPa	拉伸强度/Mpa	断裂伸长率/%
PPO	2011.6	64.5	11.2
PPPO	2004.8	62.0	5.9
cPPO	2133.7	75.6	5.6

3 结语

以NBS为溴化剂对PPO溴化,合成了溴化率为15%的BPPO,再以4-HC与BPPO反应合成光敏性PPPO,并通过¹H NMR和FT-IR对聚合物结构进行表征.结果证明PPPO具有良好的光敏性,在366 nm处有最大吸收峰,最大光交联程度达64.7%.交联后的cPPO有良好的耐溶剂性和机械性能.

参 考 文 献

- [1] WANG J,TSOU A H,PASSINO H L,et al. PPE-g-HDPE in high-performance poly (p-phenylene ether) polyethylene blends: synthesis and compatibilization effects [J]. Polymer,2018,138: 92-102.
- [2] DEHERYAN S, COTT D J, MULLER R, et al. Self-limiting electropolymerization of ultrathin, pinhole-free poly (phenylene oxide) films on carbon nanosheets [J]. Carbon,2015,88: 42-50.
- [3] LI X G.High-resolution thermogravimetry of poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) [J]. Journal of applied polymer science,2015,71(11) : 1887-1892.
- [4] PARAMESWARANPILLAI J, SIDHARDHAN S K, HARIKRISHNAN P, et al. Morphology, thermo-mechanical properties and surface hydrophobicity of nanostructured epoxy thermosets modified with PEO-PPO-PEO triblock copolymer [J]. Polym Test, 2017, 59: 168-176.
- [5] ISHII Y, SORITA K. Modified polyphenylene ether: 10/182648 [P]. 2003-03-06.
- [6] 孟运东,方克洪.聚苯醚在覆铜板行业中的应用与改性[J].印制电路信息,2011 (S1) : 24-27.
- [7] FUKUHARA T,SHIBASAKI Y,ANDO S,et al. Synthesis of thermosetting poly (phenylene ether) containing allylgroups [J]. Polymer,2004,45(3) : 843-847.
- [8] STACK S, O' DONOGHUE O, BIRKINSHAW C. The thermal stability and thermal degradation of blends of syndiotactic polystyrene and polyphenylene ether [J]. Polym degrad stabil,2003,79(1) : 29-36.
- [9] 梅启林,张建,梁奇凡,等.可交联单体改性聚苯醚的性能研究[J].武汉理工大学学报,2014,36(1) : 39-43.
- [10] EFTEKHARIM, FATEMI A. Tensile behavior of thermoplastic composites including temperature, moisture, and hygrothermal effects [J]. Polym Test, 2016,51: 151-164.
- [11] WUY,ZHANG H,SHENTU B,et al. Preparation of poly (phenylene oxide) /polyamide-6 nanocomposites with high tensile strength and excellent impact performance [J]. Ind Eng Chem Res,2015,54(22) : 5870-5875.
- [12] LIN C, YUAN L, GU A, et al. The synthesis of porous crosslinked poly (phenylene oxide) -epoxy polymer microspheres [J]. Mater Lett,2013,95(1) : 114-116.
- [13] GUOM, WANG X. Polyimides with main-chain photosensitive groups: Synthesis, characterization and their properties as liquid crystal alignment layers [J].Eur Polym J,2009,45(3) : 888-898.
- [14] WEN P,ZHONG Z, LI L, et al. A novel approach to prepare photocrosslinked sulfonated poly (arylene ether sulfone) for proton exchange membrane [J]. J Membrane Sci,2014,463(463) : 58-64.
- [15] 何瑞,周建魁,严石静,等.交联型聚芳醚砜两亲嵌段聚合物的合成与表征[J].分子科学学报:中英文版,2015,31(3) : 182-188.
- [16] 李香丹,刘亚男,李立忠,等.3,3'-二氟查尔酮的合成和表征[J].中南民族大学学报(自然科学版),2011,30(4) : 20-22.

(责任编辑 刘钊)