

文章编号: 1000-5862(2017)05-0491-04

联苯型聚芳醚砜醚酮酮共聚物的合成与表征

王利云¹ 洪慧铭¹ 宋 琤^{1*} 唐传超² 姚大林² 喻国生² 陈 海² 宋才生^{1,2}

(1. 江西师范大学化学化工学院, 江西 南昌 330022; 2. 九江市特种胶业有限公司, 江西 九江 332726)

摘要: 以无水 AlCl_3 / 二氯乙烷(DCE) / N,N -二甲基甲酰胺(DMF) 为复合溶剂体系, 在低温条件下, 以4,4'-二苯氧基二苯砜(DPODPS)、对苯二甲酰氯(TPC)、4,4'-联苯二甲酰氯(BPPC) 为原料通过亲电共缩聚反应制得一系列聚芳醚砜醚酮酮(PESEKKs), 用FT-IR、DSC、TG、WAXD 等技术对聚合物做了表征. 结果表明: 随着BPPC 含量的增加, 共聚物的 T_g 从194 °C 上升到210 °C, T_m 从223 °C 增加到238 °C, 热分解温度均大于550 °C. 聚合物的耐热性能得到显著提升. 经过检测, 共聚物的溶解性能良好.

关键词: 聚芳醚砜醚酮酮; 联苯; 热性能; 共聚物

中图分类号: O 633.4 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2017.05.08

0 引言

聚芳醚酮(PAEK) 是一类由醚键、酮基和亚苯基相连的芳香族结晶型聚合物^[1], 根据苯环、酮基和醚键排列的比例以及次序的不同, 可形成聚醚酮(PEK)、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚醚酮酮(PEEKK)、聚醚酮酮(PEKK) 等品种^[2]. 自其问世以来, 因其耐热等级高、介电性能好、耐化学腐蚀、耐辐射以及优异的力学性能而受到了高度关注^[3-4], 被广泛应用于航天、石油工业、机械、电子、核能、国防军工等领域^[5-6]. 但此类聚合物的溶解性能较差, 很难溶于普通的工业有机溶剂, 而且具较高的结晶性, 导致其熔融温度 T_m 较高(350 °C 左右), 不易加工成型, 通常需采用粉末热压成型或熔融加工的方式^[7]. 因此, 提高聚合物的玻璃化温度 T_g 和热分解温度 T_d , 降低 T_m ^[8-10], 提高其溶解性, 以便加工成型, 具有十分重要的意义.

本文以4,4'-二苯氧基二苯砜(DPODPS)、对苯二甲酰氯(TPC)、4,4'-联苯二甲酰氯(BPPC) 为原料, 采用亲电缩聚路线合成了一系列聚芳醚砜醚酮酮(PESEKKs), 并对其结构和性能进行了表征. 通过在聚芳醚酮主链中引入刚性联苯, 增加分子链的内旋转阻力, 得到了耐热性能更好的聚芳醚酮^[11], 此外主链中的半柔性砜基能够提高聚芳醚酮的溶解

性能和断裂韧性, 从而改善其加工性能.

1 实验部分

1.1 主要原料

4,4'-二苯氧基二苯砜(DPODPS), 熔点为139 ~ 141 °C; 4,4'-联苯二甲酰氯(BPPC), 熔点为181 ~ 182 °C; 对苯二甲酰氯(TPC), 减压重蒸后密封保存, 熔点为82 ~ 83 °C, 南昌双菱化工厂; 1,2-二氯乙烷(DCE), 工业品, 重蒸后加入0.4 nm 型分子筛干燥备用; 无水 AlCl_3 : A. R., 上海美兴化工有限公司; N,N -二甲基甲酰胺(DMF), 分析纯, 重蒸脱水后加入0.4 nm 型分子筛干燥备用; 其他试剂均为市售, 未加处理直接使用.

1.2 仪器与测试

差示扫描量热法(DSC): 差示扫描量热仪 DSC, 德国, 气体流速为20 mL · min⁻¹, 升降温速率为10 °C · min⁻¹; 热重分析(TG): 热重差热分析仪 TG, 日本精工, 升温速率为10 °C · min⁻¹; N_2 气氛; 红外光谱(IR): 傅里叶变换红外光谱仪 IR, 美国 PE 公司, KBr 压片; 广角 X-射线衍射(WAXD): 多晶 X-射线衍射仪 XRF, 德国布鲁克公司, $\text{Cu K}\alpha$ 40 kV / 30 mA, $2\theta = 4^\circ \sim 90^\circ$; 对数比浓粘度(η_{inh}): 将树脂配制成0.5 g · dL⁻¹ 的 H_2SO_4 溶液, 在30 °C 的恒温

收稿日期: 2017-03-30

基金项目: 国家自然科学基金(51663011) 资助项目.

通信作者: 宋 琤(1975-), 女, 江苏江阴人, 副教授, 博士, 主要从事功能高分子材料和纳米材料研究. E-mail: sonya416@gmail.com

水槽中用乌氏粘度计测定. 按 $\eta_{inh} = c^{-1} \ln(t_1/t_0)$ 计算, 其中 c 为聚合物质量浓度 ($0.5 \text{ g} \cdot \text{dL}^{-1}$) t_1 为聚合物溶液在乌氏粘度计流经的时间, t_0 为溶剂浓 H_2SO_4 在乌氏粘度计流经的时间.

1.3 共聚物的合成

参照文献[12]方法合成, 加 12.3 g 无水 AlCl_3 和 30 mL DCE 于装有搅拌器和氮气保护的干燥三颈瓶中, 在 $-5 \sim 0^\circ\text{C}$ 条件下缓慢滴加 20 mL DCE 和 3 mL DMF 的混合液, 搅拌 30 min 至溶液澄清, 然后

于 -15°C 依次加入 8.04 g (0.02 mol) DPODPS、 2.79 g (0.01 mol) BPPC 和 2.03 g (0.01 mol) TPC, 1 h 后撤去冰盐浴, 室温下反应 $6 \sim 8 \text{ h}$, 用适量 DPODPS 进行封端, 继续反应 2 h 后用甲醇猝灭反应, 将树脂捣碎, 依次用甲酸、DMF、蒸馏水洗涤多次, 甲醇抽提, 干燥, 得白色粉末状树脂. 通过调节 BPPC 和 TPC 的摩尔比, 得到一系列不同组成含量的共聚物. 聚合物的结构单元如图 1 所示.

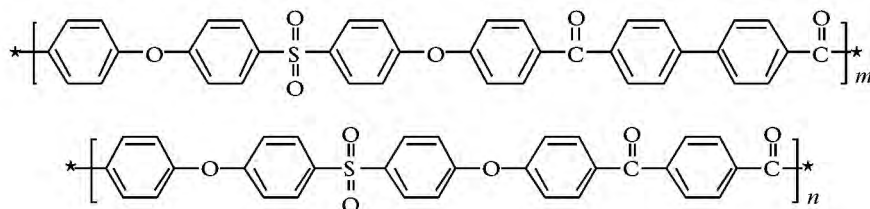


图 1 聚合物的结构单元

2 结果与讨论

2.1 共聚物的对数比浓粘度

BPPC-DPODPS-TPC 三元共聚物的对数比浓粘度及一些测试结果列于表 1, 从表 1 可以看出, 所合成聚合物的 η_{inh} 都在 0.6 以上, 说明合成的聚合物相对分子质量较高.

2.2 共聚物的 FT-IR 光谱分析

将聚合物与 KBr 完全研细混匀后压片, 测其红外谱图. 图 2 为聚合物 (BPPC/TPC = 70/30) 的 IR 谱图.

从图 2 可知, 1652 cm^{-1} 是芳酮的特征吸收峰; 1487 , 1581 , 1603 cm^{-1} 为苯环的骨架振动吸收峰; 1239 cm^{-1} 为芳醚的特征吸收峰; 1148 , 1305 cm^{-1} 分别为砜基的对称和不对称伸缩振动吸收峰; 835 cm^{-1} 为苯环的对位取代特征吸收峰. 红外分析结果表明, 合成的共聚物具有预期的结构.

2.3 X-射线衍射分析

图 3 为聚合物的 XRD 图, 从图 3 可知, 聚合物的结晶衍射峰和 p -PEKK 较为相似, 在 $2\theta = 18.5^\circ$ 、 20.4° 、 22.4° 、 28.5° 出现晶面衍射峰, 但是晶面衍射峰的强度大大降低, 这是由于四面体砜基的引入降低了分子链的规整性. 聚合物的结构中有与 p -PEKK 一样的对位取代的醚酮酮 (EKK) 结构, 所以推断出聚合物和 p -PEKK 一样都属于正交晶系^[13] ($a = 0.767 \text{ nm}$ $b = 0.606 \text{ nm}$ $c = 1.008 \text{ nm}$). 随着联

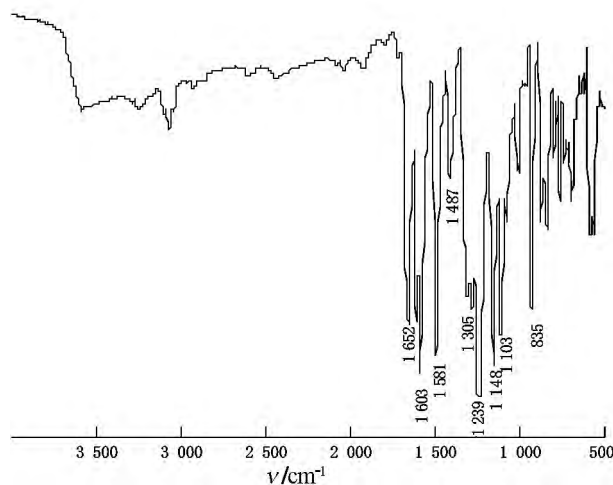


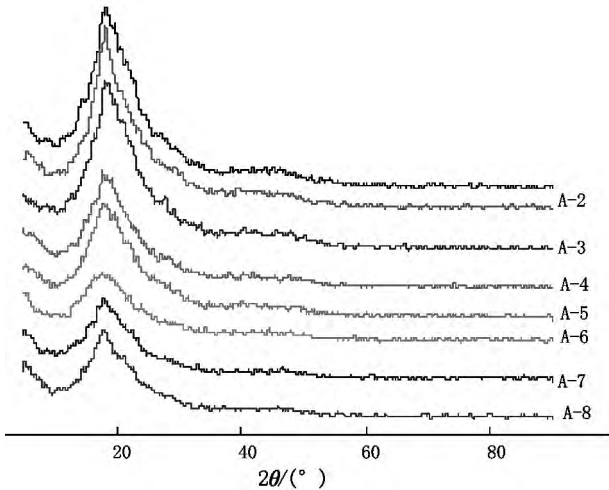
图 2 共聚物 (BPPC/TPC = 70/30) 的红外光谱图

苯含量的增加, 聚合物的结晶衍射峰强度逐渐增大, 其结晶度逐渐增大. 这是由于联苯的刚性使大分子链排列得更为有序和规整.

2.4 聚合物的热分析

从 DSC 测试结果 (见表 1) 可以看出, 随着 BPPC/TPC 摩尔比的增加, 共聚物的 T_g 逐渐增大, 从 194°C 上升到了 210°C , T_m 也在逐渐增加, 从 228°C 增加到 238°C . 在主链中引入联苯, 增强了分子间作用力, 分子链刚性增加, 大分子之间排列更紧密, 大分子链的内旋转受阻, 致使 T_g 和 T_m 都升高^[14]. 而冷却曲线没有出现冷结晶峰, 这是因为主链中强极性砜基的存在, 使熔体在冷却过程中难以有序排列形成结晶^[15]. TG 测试结果 (见表 1) 显示出, 共聚物的热分解温度均大于 550°C , 表明聚合物具有优异的

耐热性能. 此外 ,共聚物的熔融温度 T_m 与热分解温度 T_d 之间有较宽的区间 ,便于进行熔融加工.



A-1: $m/n = 100/0$; A-2: $m/n = 90/10$; A-3: $m/n = 80/20$; A-4: $m/n = 70/30$; A-5: $m/n = 50/50$; A-6: $m/n = 30/70$; A-7: $m/n = 10/90$; A-8: $m/n = 0/100$.

图 3 共聚物的 X-射线衍射图

表 1 聚合物的对数比浓粘度和热性能

No.	BPPC/TPC	$\eta_{inh}/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$
A-1	100/0	0.64	207	238	561
A-2	90/10	0.70	210	235	558
A-3	80/20	0.63	205	232	557
A-4	70/30	0.61	200	227	561
A-5	50/50	0.65	197	228	564
A-6	30/70	0.71	198	224	567
A-7	10/90	0.73	194	223	569
A-8	0/100	1.20	196	228	563

2.5 聚合物的溶解性能

表 2 为共聚物的溶解性测试结果 ,从表 2 可以看出 ,聚合物除了能溶于 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ 混合溶剂、浓硫酸外 ,还能溶于 NMP、间甲酚等强极性溶剂中 ,但不溶于无机酸碱和其他有机溶剂 ,这是由于将四面体砜基引入到分子主链中 ,大分子的自由体积增大 ,使分子间的作用力减弱 ,分子链排列不紧密 ,溶剂分子较易渗入分子链内部起到溶胀和溶解作用的缘故 ,共聚物的溶解性能得到提高 ,便于采用溶液法加工成型 ,如流延或涂布成膜等.

表 2 聚合物的溶解性能

No.	BPPC: TPC	NMP	$v(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) / v(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4) = 50\%$	间甲酚	DMF	30% HCl	30% NaOH	丙酮	浓硫酸
A-2	90/10	+	+	+	+ -	-	-	-	+
A-3	80/20	+	+	+	+ -	-	-	-	+
A-4	70/30	+	+	+	+ -	-	-	-	+
A-5	50/50	+	+	+	+ -	-	-	-	+
A-6	30/70	+	+	+	+ -	-	-	-	+
A-7	10/90	+	+	+	+ -	-	-	-	+

+ : Soluble , + - : Swell , - : Insoluble; Testing condition: 30 $^\circ\text{C}$.

3 结论

本文以 DPODPS、BPPC 和 TPC 为原料 ,采用亲电取代反应合成了主链上含有联苯的高相对分子质量的聚芳醚砜醚酮酮. 随着 BPPC 含量的增加 ,共聚物的 T_g 从 194 $^\circ\text{C}$ 上升到了 210 $^\circ\text{C}$, T_m 从 223 $^\circ\text{C}$ 增加到 238 $^\circ\text{C}$,热分解温度均大于 550 $^\circ\text{C}$,聚合物的耐热性能得到提升. 此外 ,聚合物除能溶于浓硫酸、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ 混合溶剂外 ,还能溶于 NMP、间甲酚等强极性溶剂中 ,共聚物的溶解性能良好. 此系列聚合物便于加工成型 ,在功能性结构材料等领域具有潜在的应用前景.

4 参考文献

[1] Patel P ,Hull T R ,McCabe R W ,et al. Mechanism of ther-

mal decomposition of PEEK from a review of decomposition studies [J]. Polymer Degradation and Stability 2010 , 95: 709-718.

[2] Wen Hongli ,Song Caisheng ,Tong Yongfen ,et al. Synthesis and properties of poly(aryl ether sulfene ether ketone ketone) (PESEKK) [J]. Journal of Applied Polymer Science 2005 96: 489-493.

[3] 宋琤 ,李静 ,余雯雯 ,等. 含羧酸酯侧基的聚芳醚酮酮醚酮酮的合成与表征 [J]. 高分子学报 ,2010(6) : 624-628.

[4] Hsiao S H ,Chiou J H. Aromatic polybenzoxazole containing ether-sulfone linkages [J]. Polym Sci ,Part A: Poly Chem 2001 39: 2262-2270.

[5] Akagaki T. Tribological properties and applications of PEEK material [J]. Tribologist 2006 52: 126-131.

[6] Mikehail G Z ,Howard M C ,Lionel G S. One-pot synthesis and characterization of soluble poly(aryl ether-ketone) s having pendant car-boxyl groups [J]. Macromolecules ,

- 2003, 36(13): 4766-4771.
- [7] Henninger F, Hoffman J, Friedrich K. Thermoplastic filament winding with online-impregnation. Part B: experimental study of processing parameters [J]. Composites Part A, 2002, 33: 196-199.
- [8] Sheng Shouri, Pei Xueliang, Huang Zhenzhong, et al. Novel soluble fluorinated aromatic polyamides derived from 2-(4-trifluoromethylphenoxy) terephthaloyl chloride with various aromatic diamines [J]. European Polymer Journal, 2009, 45(1): 230-236.
- [9] Yu Yikai, Xiao Feng, Cai Mingzhong. Synthesis and properties of poly(aryl ether ketone ketone) poly(aryl ether ether ketone ketone) copolymers with pendant cyano groups [J]. Appl Polym Sci, 2007, 104: 3601-3606.
- [10] 宋琰, 余雯雯, 钟鸣, 等. 含芳酯侧基的聚芳醚酮树脂的合成与性能 [J]. 高分子学报, 2011(1): 70-753.
- [11] He Wei, Liao Gongxiong, Liu Cheng, et al. Dynamic mechanical thermal behavior of novel poly(phthalazinone ether sulfone ketone) and poly(tetrafluoroethylene) blends [J]. J Polym Eng, 2006, 26(6): 617-631.
- [12] 余雯雯, 宋琰, 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.
- [13] 温红丽, 祝志芳, 宋琰, 等. 聚芳醚酮醚酮酮及其碳纤维复合材料力学性能研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2011(8): 99-102.
- [14] Manders P, Bader M. The strength of hybrid glass/carbon fiber composites [J]. Journal of Materials Science, 2004, 16(8): 2233-2245.
- [15] 占玉林, 钟鸣, 易志群, 等. 甲基取代主链含酰亚胺-砜基的聚芳醚酮酮树脂的合成与表征 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2009, 33(3): 253-256.

The Synthesis and Characterization of Poly(Aryl Ether Sulfone Ether Ketone Ketone)s

WANG Liyun¹, HONG Huiming¹, SONG Cheng^{1*}, TANG Chuanchao², YAO Dalin²,

YU Guosheng², CHEN Hai², SONG Caisheng^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China;

2. Jiujiang Adhesive Company Limited, Jiujiang Jiangxi 332736, China)

Abstract: Novel aromatic poly(aryl ether sulfone ether ketone ketone)s (PESEKKs) were synthesized by electrophilic Friedel-Crafts solution copolycondensation of 4,4'-diphenoxy diphenyl sulfone (DPODPS) with a mixture of 4,4'-Biphenyldicarboxylic dichloride (BPPC) and terephthaloyl chloride (TPC) in the presence of anhydrous AlCl_3 and *N,N*-Dimethylformamide (DMF) in 1,2-dichloroethane (DCE). The polymers obtained were characterized by different techniques such as FT-IR, DSC, TG and wide-angle X-ray diffraction (WAXD). The result indicates that the introduction of diphenyl moiety into the main chain improves the thermal stability, the polymers had high T_g of 194–210 °C, moderate T_m of 223–235 °C, and their thermal decomposition temperature was more than 550 °C, which are adapted to the melt processing. Besides, the solubility of the polymer is good.

Key words: poly(aryl ether sulfone ether ketone ketone)s; diphenyl moiety; thermal properties; copolymers

(责任编辑: 刘显亮)