

含芳酯侧基聚芳醚酮的合成与性能*

宋 琚^{1**} 余雯雯² 钟 鸣² 祝志芳² 易志群² 宋才生^{1,2}

(¹南昌航空大学材料科学与工程学院 南昌 330063) (²江西师范大学化学化工学院 南昌 330022)

摘 要 以偏苯三甲酸酐酰氯(TMAc),对苯二甲酰氯(TPC),1,4-二(4-苯氧基苯甲酰基)苯(*p*-EKKE)为单体,采用亲电溶液共缩聚,通过改变 TMAc、TPC 的摩尔比,制备了系列含羧基侧基的聚芳醚酮树脂(PEK-A).在对甲苯磺酸催化下与苯酚进行酯化反应合成了系列主链带芳酯侧基的聚芳醚酮树脂(PEK-COO-Ar).用红外光谱(FTIR),广角 X 射线衍射(WAXD),热失重(TGA),示差量热扫描(DSC)等技术对聚合物的结构和性能进行表征,考察了聚合物的溶解性能.结果表明,随着主链中芳酯侧基比例的增加,聚合物的 T_g 提高(195 ~ 219℃),而 T_m 降低.当 TPC/TMAc 摩尔比小于 1:1 时,树脂呈非晶态结构.当 TPC/TMAc 摩尔比为 50/50 和 60/40 时,树脂经等温结晶后,具有优良的机械力学性能.

关键词 聚芳醚酮,芳酯,侧基,合成与性能

聚芳醚酮(PEK)是一类高性能特种工程塑料,具有优异的力学性能、电性能和耐化学腐蚀性等,特别适合作高性能复合材料的基体树脂、绝缘材料、结构材料等,已被广泛用于航空、电子及核工业等高科技领域^[1~4].提高 PEK 的玻璃化转变温度(T_g),适度降低熔融温度(T_m)以改善其熔融加工性能成为近年来 PEK 改性的主要目的之一^[5].在分子主链中引入扭曲的间位苯基、非平面结构单元以及在主链芳环上引入侧基可用来提高 T_g ,降低 T_m ^[6~7].同时为了进一步提高树脂的冲击韧性及机械力学性能,通过改变主链醚酮键及间、对位苯基的比例,主链中引入半柔性基团等研究工作也十分活跃^[8,9].Zolotakhin^[6]等以 4,4'-二苯氧基二苯酮和偏苯三甲酸酐酰氯(TMAc)为单体,合成了带羧基侧基的聚芳醚酮醚酮酮,但羧基受热易降解;Wang^[9]等将主链带甲基的聚醚醚酮(PEEK)通过溴代、水解、次氯酸钠氧化、与醇反应合成了含脂肪酯侧基的聚醚醚酮,但热稳定性差,且合成工艺较为复杂.考虑到芳酯基比脂肪酯基对热有更高的稳定性和自由体积,本文以 TMAc,对苯二甲酰氯(TPC),1,4-二(4-苯氧基苯甲酰基)苯(*p*-EKKE)为单体,通过三元共缩聚反应合成了系列高分子量含羧基侧基的聚芳醚酮树脂(PEK-A),PEK-A 树脂在 1,1,2,2-四氯乙烷溶剂中,对甲苯磺酸催化下与苯酚进行酯化反应合

成了系列主链带不同比例芳酯侧基的聚芳醚酮树脂(PEK-COO-Ar).用 FTIR, WAXD, TGA, DSC 等技术对聚合物的结构与性能进行了表征,测定了聚合物的对数比浓黏度和溶解性能.研究结果表明,含芳酯侧基聚芳醚酮树脂具有较高的玻璃化转变温度($T_g = 195 \sim 219^\circ\text{C}$)和良好的热稳定性($T_{d,5\%} = 416 \sim 447^\circ\text{C}$);共聚物溶解性能得到改善,室温下除能溶于浓硫酸、二氯乙酸外还可以溶解在 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP),加热下能在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)和二甲基亚砜(DMSO)等极性溶剂中溶胀或溶解;树脂经熔融牵伸等温结晶后拉伸强度和弹性模量显著提高.

1 实验部分

1.1 主要原料

NMP,天津市福晨化学试剂厂,重蒸后加 0.5 nm 分子筛干燥;1,2-二氯乙烷(DCE),工业品,重蒸后加 0.5 nm 分子筛干燥;无水 AlCl_3 ,AR,上海美兴化工有限公司;TPC,南昌双菱化工厂,重蒸后熔点为 $82.5 \sim 83.6^\circ\text{C}$;TMAc,自制,减压蒸馏提纯后熔点为 $68.5 \sim 69.5^\circ\text{C}$; *p*-EKKE)自制^[1],熔点为 $218.3 \sim 219.9^\circ\text{C}$;其它试剂均为市售,未经处理直接使用.

* 2010-01-06 收稿;2010-04-01 修稿;江西省自然科学基金(基金号 2007GZW0175)、科技型中小企业技术创新基金(基金号 06C26213601342)和江西师范大学研究生创新基金(基金号 JXSD-Y-09084)资助项目;** 通讯联系人,E-mail:sonyia416@gmail.com
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.09485

1.2 主要仪器

Perkin-Elmer SP one FTIR 光谱仪,美国 PE 公司,KBr 压片,扫描范围 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$; Bruker Avance 400 MHz 型核磁共振谱仪,瑞士, $\text{CF}_3\text{COOD}/\text{CDCl}_3$ (1:1) 为溶剂,TMS 为内标;日本理学电机 DMAX-A 型 X-射线衍射仪,日本, $\text{CuK}\alpha$ 40 kV/30 mA, $2\theta = 4^\circ \sim 40^\circ$; $X_c\%$, 用放大称重法(即面积归一法)计算聚合物的结晶度($W_{c,a} = M_c/M$, $W_{c,a}$ 表示质量分数结晶度, M_c 表示结晶部的质量, M 表示总的质量); NETZSCH 的 DSC200pc 型差示扫描量热仪,氮气气氛,气体流速 20 mL/min ,升温速率 10 K/min ,降温速率 20 K/min ;岛津 DT-40 型热分析仪,日本,升温速率 20 K/min ;对数比浓黏度(η_{inh})测定是将树脂溶于 $V_{\text{四氯乙烷}}/V_{\text{二氯乙酸}} = 1:1$ 的混合溶剂中,配成 0.5 g/dL 溶液,用乌氏黏度计于 $(30 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 测定,按 $\eta_{inh} = c^{-1} \ln(t_1/t_0)$ 计算。

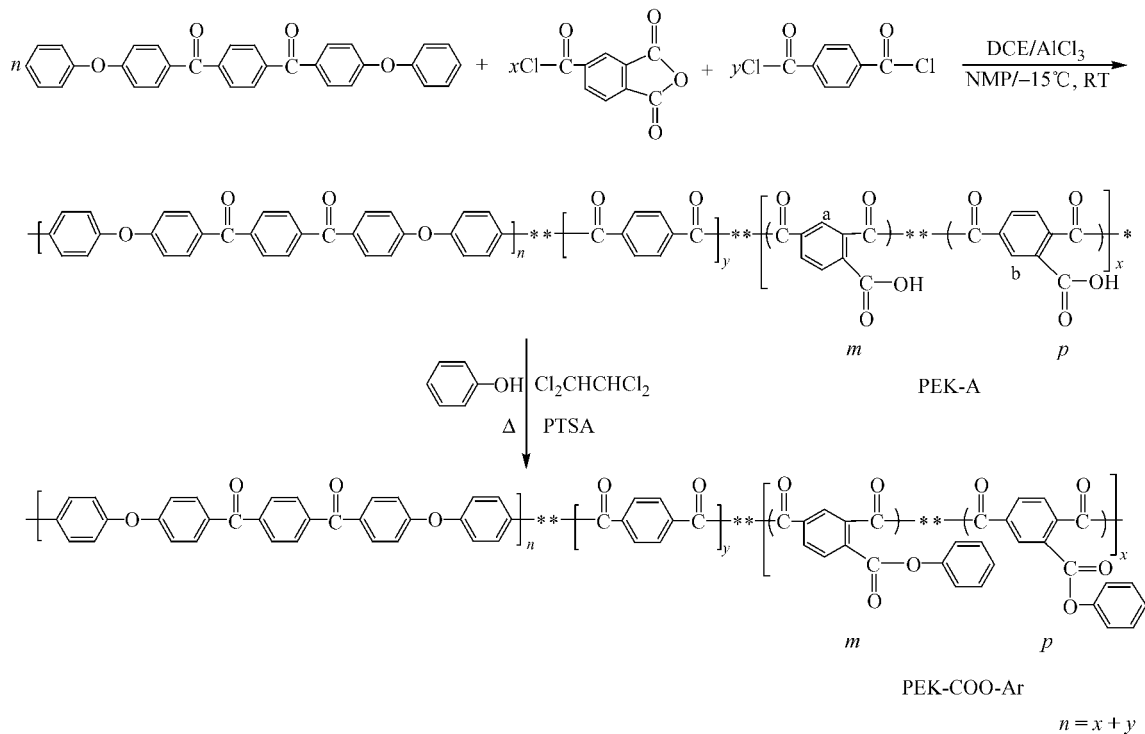
1.3 带羧基侧基的聚芳醚酮(PEK-A)的合成

参照文献 [10] 的方法,在装有电动搅拌器、无水 CaCl_2 干燥管的 250 mL 干燥三口瓶中加入

15.80 g 无水 AlCl_3 、 35 mL DCE,在冰盐浴冷却下慢慢加入 2.5 mL NMP,搅拌使溶液澄清,在 -15°C 左右加入 1.79 g (0.0085 mol) TMAc、 1.726 g (0.0085) TPC、 7.99 g (0.017 mol) p -EKKE,搅拌反应 2 h 后,常温反应 8 h ,将反应物倒入冰水中析出树脂。经捣碎,洗涤,丙酮抽提,干燥,得白色粉末树脂 PEK-A₃,收率 98% 以上。改变 TPC/TMAc 的摩尔配比,按同样方法合成 PEK-A₁₋₂ 和 PEK-A₄₋₆。

1.4 PEK-A 的芳酯化

在装有电动搅拌器、分水器、球形冷凝管的 250 mL 三口瓶中加入 PEK-A₃ 树脂 2 g ,1,1,2,2-四氯乙烷 30 mL ,苯酚 25 mL ,加热溶解,冷至常温,加入对甲苯磺酸(PTSA) 0.2 g ,于 $160 \sim 170^\circ\text{C}$ 温度下反应 6 h ,减压回收溶剂。冷至常温,将反应物倒入乙醇中,析出树脂。树脂依次经过滤,洗涤,丙酮抽提,干燥,得白色至淡黄色树脂(P₃),收率 90% 以上。用同样方法合成 P₁、P₂、P₄₋₆。合成反应式见示意图 1。



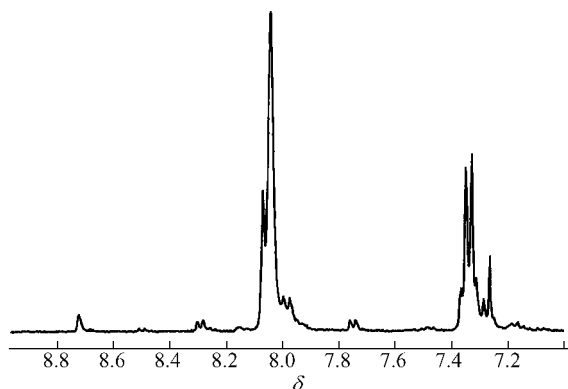
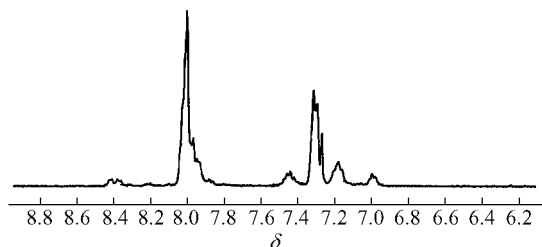
Scheme 1 Synthesis of PEK-COO-Ar

2 结果与讨论

2.1 共聚物的结构分析

以 CF_3COOD 作溶剂,共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

如图 1 和 2。由图 1 可知,PEK-A₃ 在 $\delta = 8.72$ 处出现一个单峰,由文献 [5, 7] 可知其对应间位(“m”)结构单元上的 H_a (示意图 1),合成树脂主要为“m”单元。由图 2 可知,酯化反应后 $\delta = 8.72$

Fig. 1 ^1H -NMR spectrum of PEK-A₃Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of P₃

单峰消失,这是因为引入了芳酯基,由于屏蔽效应,使 H_a 共振移向高场.

聚合物的 FTIR 测试结果及归属列于表 1,从图 3 可以看出,PEK-A₃ 经苯酚酯化后,P₃ 在 3500 cm^{-1} 处—COOH 缔合峰消失,而在 1772 cm^{-1} 处出现芳酯基特征吸收峰,表明经酯化反应后羧基侧基已转变为芳酯基侧基.由表 1 可知,合成的 P₁₋₆ 共聚物具有预期的结构.

2.2 聚合物的 WAXD 分析

图 4 为共聚物的广角 X-射线衍射图.与 PEKK 相比,共聚物 P₁、P₂、P₃ 结晶晶面衍射峰的强度有所下降,且随着 TMAc 含量的增加而逐渐

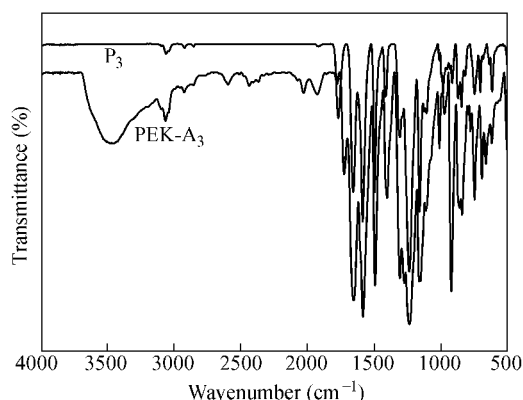
Fig. 3 FTIR spectra of PEK-A₃ and P₃

Table 1 FTIR spectra data of copolymers

Copolymer	FTIR (KBr, cm^{-1})
PEK-A ₃	3475 (OH); 1725 (Ar-COOH); 1656 (Ar-CO-Ar); 1587, 1494 (Ph); 1241 (Ar-O-Ar);
P ₁	3063 (Ar-H); 1773 (Ar-COO-Ar); 1651 (Ar-CO-Ar); 1587, 1495 (Ph); 1245 (Ar-O-Ar)
P ₂	3062 (Ar-H); 1771 (Ar-COO-Ar); 1652 (Ar-CO-Ar); 1589, 1493 (Ph); 1244 (Ar-O-Ar)
P ₃	3064 (Ar-H); 1772 (Ar-COO-Ar); 1656 (Ar-CO-Ar); 1588, 1496 (Ph); 1242 (Ar-O-Ar)
P ₄	3063 (Ar-H); 1770 (Ar-COO-Ar); 1655 (Ar-CO-Ar); 1586, 1494 (Ph); 1237 (Ar-O-Ar)
P ₅	3065 (Ar-H); 1771 (Ar-COO-Ar); 1656 (Ar-CO-Ar); 1587, 1498 (Ph); 1239 (Ar-O-Ar)
P ₆	3066 (Ar-H); 1772 (Ar-COO-Ar); 1657 (Ar-CO-Ar); 1589, 1496 (Ph); 1240 (Ar-O-Ar)

减弱,当 TPC/TMAc 摩尔配比小于 1/1 时,共聚物呈非晶态.随着分子链中大体积侧基芳酯基的增加,分子链的规整性降低,结晶性下降;共聚物 P₁、P₂、P₃ 在 2θ 为 13.85°、17.59°、21.04°、38.88°、41.85° 处有 4 个强的衍射峰,分别对应 hkl 为 020、110、200、211、114 衍射峰,共聚物 P₁、P₂、P₃ 结晶各晶面衍射峰的数目和位置与 PEKK 基本一致,表明共聚物中的 EKK 链段可形成结晶,并与 PEKK 一样,同属正交晶系.

2.3 聚合物的热性能分析

聚合物的 DSC 分析如图 5,热分析结果列于

表 1,DSC 分析表明所有共聚物样品均只有一个 T_g ,其值介于 PEKK ($T_g = 177.3^\circ\text{C}$) 和 P₆ ($T_g = 236.8^\circ\text{C}$) 之间,并随组分中 TMAc 结构单元的增多而升高,上述结果说明反应物是三元共聚物,随着高分子链中大体积芳酯基侧基的引入,链段运动位阻增加,从而使聚合物的 T_g 升高.共聚物的 T_m 随着大分子链中芳酯侧基的增加逐渐降低,当 TPC/TMAc 摩尔配比为 40/60 时 DSC 曲线上的结晶熔融峰消失,这是由于分子链中大体积侧基芳酯基含量增大,分子链规整性显著降低,结晶性的 PEKK 链段比例逐渐变小,分子链难以有序排列,

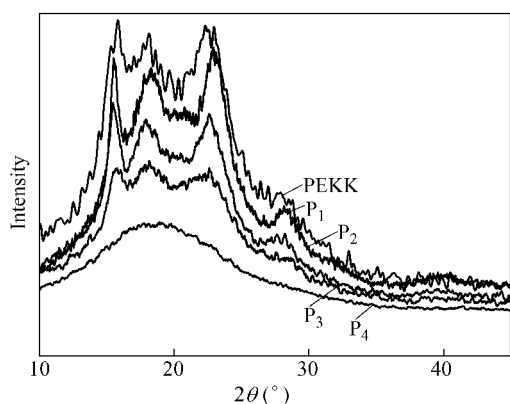


Fig. 4 WAXD patterns of copolymers

共聚物为非晶态聚集态,这和 WAXD 分析结果相一致. 聚合物的热失重曲线如图 6,结果列于表 2. 曲线上出现两次热失重平台,这是由于所含的芳酯基侧基相对于 PEK 分子主链芳环对热氧化比较不稳定,第一次热失重是由于酯基分解所致,第二次为分子主链开始分解. 随着侧基芳酯基含量的增加,共聚物热失重温度呈降低的趋势. 共聚物 $T_d(5\%)$ 在 $416 \sim 447^\circ\text{C}$ 范围,仍具有优良的耐热性.

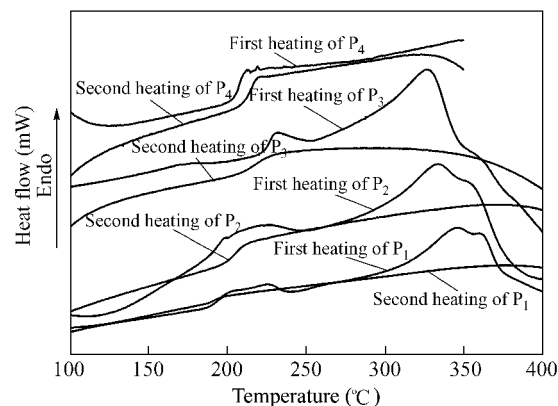


Fig. 5 DSC curves of copolymers

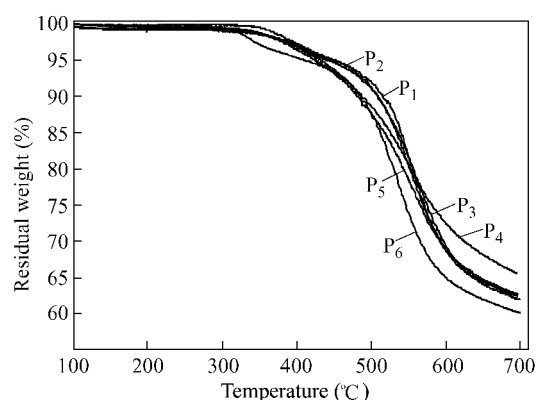


Fig. 6 TGA curves of copolymers

Table 2 Properties of polymers

Polymers	TPC/TMAc	η_{inh} (dL·g ⁻¹)	T_g (°C) ^a	T_m (°C)	T_d^b (°C)	X_c^c (%)
<i>p</i> -PEKK [60]	100/0	1.08	177.4	387.1	539.0	41.1
P1	70/30	0.98	195.6	345.4	447.9	32.8
P2	60/40	0.97	201.1	335.4	440.3	28.5
P3	50/50	0.77	214.8	325.7	432.5	27.4
P4	40/60	1.08	215.8	—	426.0	—
P5	30/70	1.03	219.2	—	428.4	—
P6	0/100	0.88	236.8	—	416.6	—

^aFrom the second heating curves of DSC with a heating rate of 10 K/min in nitrogen; ^b5% Mass lost recorded by TGA at a heating rate of 10 K/min in nitrogen atmosphere; —: not detected by DSC; ^cisothermal annealed

2.4 聚合物的溶解性能

表 3 为聚合物溶解性试验结果,由表可知,共聚物溶解性能得到改善,室温下除能溶于浓硫酸、二氯乙酸外还可以溶解在 NMP,加热下能在 DMF, DMAc 和 DMSO 等极性溶剂中溶胀或溶解,且随着组分 TMAc 的增加,溶解性能提高,当 TPC/TMAc 摩尔配比小于 30/70 时除能溶于 NMP 中,还能溶于 DMSO、DMF、DMSO 等强极性非质子溶剂中. 这是由于大体积侧基的引入使得该聚合物分子链之间排列不紧密,溶剂分子容易渗入.

2.5 聚合物的力学性能

将共聚物 P₂、P₃ 经熔融拉丝制得试样 S₂、S₃, S₂、S₃ 在 230°C 下等温结晶 4 h 后得到试样 S₂'、S₃'. 图 7,图 8 分别为 S₃、S₃' 的 WXAD 和 DSC 分析. 从图中可知聚合物在熔融拉丝过程中相当于在空气中骤冷,聚合物来不及结晶而呈非晶聚集态,等温结晶后, $X_c\%$ 为 33.3%,其结晶度大大提高. 共聚物力学性能测试结果列于表 4,表中可以看出,随着聚合物的结晶度提高, S₂'、S₃' 的拉伸强度和弹性模量大幅度提高. 一般结晶高分子在熔融加工过程中均采用拉伸取向和热处理的方法

Table 3 Solubility of polymers

Polymers	DMF	DMAc	NMP	CHCl ₃	DMSO	Cl ₂ CHCHCl ₂ / phenol	Cl ₂ CHCOOH	98% H ₂ SO ₄
PEKK [10]	—	—	—	—	—	—	+	+
P ₁	+ -	+ -	+	—	+ -	+ -	+	+
P ₂	+ -	+ -	+	—	+ -	+	+	+
P ₃	+ -	+ -	+	—	+ -	+	+	+
P ₄	+ -	+ -	+	—	+	+	+	+
P ₅	+	+	+	—	+	+	+	+
P ₆	+	+	+	+	+	+	+	+

+ :Soluble; + - :Swell by heating; - :Insoluble at room temperature

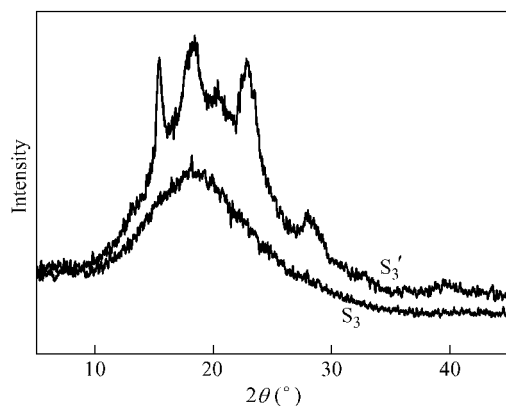
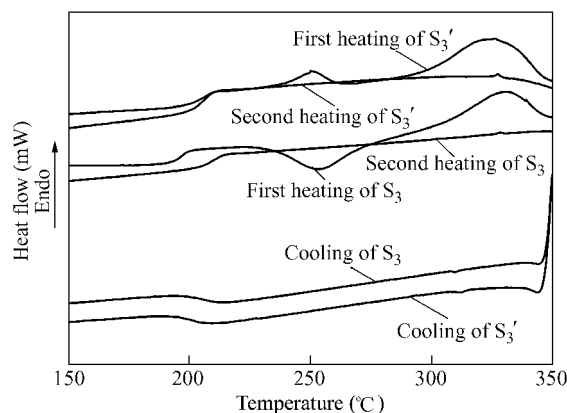
Fig. 7 WXAD patterns of S₃ and S₃'Fig. 8 DSC curves of S₃ and S₃'

Table 4 Mechanical properties of polymers

Samples	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Elastic modulus (GPa)
S ₂	50.4	100.3	0.8
S ₂ '	112.1	27.0	2.9
S ₃	50.1	96.6	0.9
S ₃ '	130.3	24.2	2.4
PEKK [11]	102.0	4.0	4.0

来提高制品的结晶度和力学性能. 与纯 PEKK 相比,聚合物的拉伸强度、断裂伸长率有显著提高,而拉伸模量有所下降.

3 结论

通过亲电溶液共缩聚制备带羧基侧基的聚芳醚酮树脂 (PEK-A),在对甲苯磺酸催化下与苯酚进行酯化可合成高分子量的含不同比例芳酯基侧基的聚芳醚酮树脂 (PEK-COO-Ar);在大分子主链引入大体积芳酯基侧基, T_m 有所降低,但 T_g 得到提高,芳酯基对热较稳定,树脂的熔融加工性能及溶解性能得到改善,当 TPC/TMAc 摩尔比大于 50/50 时,共聚物呈晶态结构,树脂经等温结晶后力学性能得到显著提高. 为聚芳醚酮树脂的功能化,高性能化提供了一条新途径.

REFERENCES

- 1 Zhao Xiaogang(赵晓刚), Ji Kejian(冀克俭), Deng Weihua(邓卫华). Engineering Plastics Application(工程塑料应用), 2009, 37(3): 80 ~ 83
- 2 Jiang Zhenyu(姜振玉), Chen Jianding(陈建定), Wu Qiufang(吴秋芳). China Plastics(中国塑料), 2005, 19(5): 9 ~ 16
- 3 Rao V L, Sabeena P U, Saxena A, Gopalakrishnan C, Krishnan K, Ravindran P V, Ninan K N. Eur Polym J, 2004, 40(11): 2645 ~ 2651
- 4 Zolotukhin M G, Ruala D R, Calleja F J, Cagiao M E, Bruix M, Sedova E A, Gileva N G. Polymer, 1997, 38(6): 1471 ~ 1476
- 5 Zolotukhin M G, Howard M C, Lionel G S. Macromolecules, 2003, 36(13): 4766 ~ 4771
- 6 Zhang Ying(张莹), Liu Bojun(刘伯军), Zhang Yunhe(张云鹤), Jiang Zhenhua(姜振华). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2008, 29(7): 1498 ~ 1501
- 7 Xie Guangliang(谢光亮), Liao Guihong(廖贵红), Wu Fangjuan(吴芳娟), Song Caisheng(宋才生). Chinese Journal of Applied Chemistry

- (应用化学), 2008, 25(3): 295 ~ 299
- 8 Wen H L, Song C S, Tong Y F, Chen L, Liu X L. J Appl Polym Sci, 2005, 96: 489 ~ 493
- 9 Wang F, Roovers J. Macromolecules, 1993, 26: 5295 ~ 5320
- 10 Dai Runying(戴润英), Liu Fang(刘方), Zhong Ming(钟鸣), Xu Ling(徐玲), Huang Hong(黄红), Song Caisheng(宋才生). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2008, (10): 1015 ~ 1019
- 11 Jin Guozhen(金国珍). Engineering Plastics(工程塑料). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2001. 424 ~ 424

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLY(ARYL ETHER KETONE)S CONTAINING PENDANT ARYL ESTER GROUPS

SONG Cheng¹, YU Wenwen², ZHONG Ming², ZHU Zhifang², YI Zhiqun², SONG Caisheng^{1, 2}

(¹ School of Material Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 33063)

(² College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022)

Abstract A series of novel poly(aryl ether ketone)s containing pendant aryl ester groups (PEK-COO-Ar) were prepared from poly(aryl ether ketone)s containing pendant carboxyl acid groups (PEK-A) and phenol in the presence of 1,1,2,2-tetrachloroethane and by using *p*-toluenesulfonic acid as a catalyst. The PEK-A was synthesized from trimellitic anhydride chloride (TMAc), terephthaloyl chloride (TPC) and 1,4-bis(4-phenoxybenzoyl)benzene (*p*-EKKE) by low temperature solution poly-condensation. By changing the molar ratio of TMAc and TPC a series of PEK-A polymers were prepared. The PEK-COO-Ars were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), wide-angle X-ray diffraction (WAXD), thermal gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The results showed that the glass transition temperature (T_g) of the PEK-COO-Ar was in the range of 195 ~ 219°C and the decomposition temperature (T_d) at 5% weight loss was from 416°C to 447°C and the melting temperature (T_m) was between 325°C and 345°C. The T_g of the PEK-COO-Ar increased by increasing the mole ratio of aryl ester groups in the polymer, while the T_d decreased. The polymers were readily soluble in *N*-methyl-2-pyrrolidone, chloroacetic acid and concentrated sulfuric acid at room temperature. They were swelling or soluble in the strong polar aprotic solvent such as *N,N*-dimethylformamide (DMF), *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) and dimethyl sulfoxide (DMSO) by heating. The polymers converted to amorphous when the molar ratio of TPC to TMAc was less than 1. The polymers had good mechanical properties after being isothermally crystallization. The tensile strength, elongation at break and elastic modulus of S_2' (TPC/TMAc = 60/40) and S_3' (TPC/TMAc = 50/50) were 112.1 MPa, 27%, 2.9 GPa and 130.3 MPa, 24.2%, 2.4 GPa, respectively.

Keywords Poly(aryl ether ketone)s, Aryl ester, Pendants, Synthesis and property