

·研究简报·

不同单体对合成聚芳醚酮酮(PEKK)结构与性能的影响研究*

戴润英 刘 方 钟 鸣 徐 玲 黄 红 宋才生**

(江西师范大学化学化工学院 南昌 330027)

摘 要 以 1,4-二(4-苯氧基苯甲酰基)苯(*p*-EKKE)、1,3-二(4-苯氧基苯甲酰基)苯(*m*-EKKE)、二苯醚(DPE)分别与对苯二甲酰氯(TPC)、间苯二甲酰氯(IPC)亲电共缩聚,合成全对位、全间位、对间位取代及交替聚芳醚酮酮(*p*-PEKK、*i*-PEKK、*p/i*-PEKK、*a*-PEKK),用 FT-IR、DSC、WAXD、TG、SEM 等技术对 *p*-EKKE 和 *m*-EKKE 以及 PEKKs 的结构与性能进行了分析表征. 结果表明,随着 1,3-苯基含量的增加,共聚物的熔融温度(T_m)和玻璃化转变温度逐渐降低,而热分解温度变化不大;*p/i*-PEKK 交替共聚物较之于无规共聚物,有较好的链规整性和较高的结晶度. WAXD 分析表明,共聚物 *p*-PEKK 的结晶衍射峰和小分子模型化合物 *p*-EKKE 基本相同,同属正交晶系,全间位取代的 *i*-PEKK 在熔融冷却过程中很难再次结晶,转变为非晶聚集态,其 2θ 角和 *m*-EKKE 针状结晶基本相同,属三斜晶系.

关键词 聚芳醚酮酮, 交替共聚物, 单体, 结晶度

聚芳醚酮酮(PEKK)树脂是一种高强高模、耐高温结构型热塑性工程塑料,可采用亲核^[1]或亲电^[2]两种聚合路线制备,由于亲核路线使用昂贵的氟单体,故用亲电路线合成具有较大的优势, DuPont 公司于 1987 年实现了亲电路线合成 PEKK 的工业化生产^[3,4]. 为了避免亲电路线合成聚芳醚酮类树脂易发生支化交联等副反应,国内外对合成工艺条件以及添加邻位取代抑制剂等已做了大量的研究工作^[5~7]. Zolotukhin 等^[5]采用对苯二甲酰氯(TPC)和二苯醚(DPE)合成 *p*-PEKK,通过 ¹H-、¹³C-NMR 等技术分析表明,高分子链中存在少量 1,2-和 1,3-取代的结构,其比例取决于聚合反应的条件.*p*-PEKK 结构的规整性好,结晶度高,热性能优良(T_m 为 383.8℃, T_g 为 170.1℃^[8]),除溶于浓 H₂SO₄ 等少数强质子性酸外,几乎不溶于任何其它有机溶剂,因此表征其微观结构和研究其性能比较困难^[9]. 具有实际应用价值的 PEKK 一般通过三元共聚引入一定比例的 1,3-结构单元,并通过改变 1,4-和 1,3-结构单元的摩尔比来调控 PEKK 的 T_m 、 T_g 和 $X_c\%$ 等性能指标^[8,10]. 本文首先合成 PEKK 的两种小分子模型化合物 1,4-二(4-苯氧基苯甲酰基)苯(*p*-EKKE)和 1,3-二(4-苯氧基苯甲酰基)苯(*m*-EKKE),将其分别与 TPC 或 IPC 共缩聚,合成了 *p*-PEKK、*i*-PEKK、*p/i*-PEKK

及交替共聚物 *a*-PEKK,用 FT-IR、DSC、WAXD、TG、SEM 等技术对单体及共聚物的结构与性能进行了分析表征,与二苯醚(DPE)和 TPC、IPC 缩聚合成的无规 PEKK 进行比较,讨论了由不同单体制得的 6 种 PEKK 的结晶行为^[11].

1 实验原料

p-EKKE,自制^[5,9], mp 217.3℃; *m*-EKKE,自制^[9], mp 122.3℃; DPE, mp 26~27℃,上海试剂总厂; TPC, mp 81~82℃,南昌双菱化工厂; IPC, mp 41~42℃,南昌双菱化工厂;无水三氯化铝(AlCl₃),AR,上海金山兴塔化工厂; *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc),二氯乙烷(DCE)均为工业品,重蒸后加入 0.5 nm 分子筛干燥备用. 其它试剂均为市售,未经处理直接使用.

2 主要仪器

Perkin-Elmer SP one FT-IR 光谱仪(美国) KBr 压片 美国 FEI 公司 QUANTA200 型扫描电子显微镜; 差示扫描量热仪,德国 NETZSCH 的 DSC200F3,氮气气氛,气体流速为 20 mL/min,升降温速率 10 K/min 热分析天平,上海精密天平厂的 WRT3P,升降温速率 10 K/min; η_{inh} , 配成 0.5 g·dL⁻¹ 的浓硫酸溶液,在 30℃ 恒温水槽中用乌氏粘度计测定,按 $\eta_{inh} = c^{-1} \ln t/t_0$ 计算; X-Ray,日本理学电机 DMAX-III A 型 X-射线衍射仪, CuK α

* 2008-03-10 收稿, 2008-05-06 修稿; “十一五”军品配套项目(项目号 JPPT-115-643)和科技型中小企业技术创新基金(基金号 06C26213601342)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: caishengsong@yeah.net

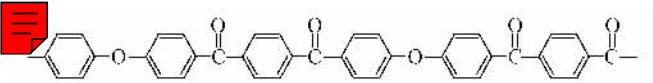
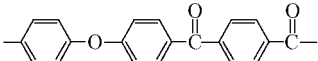
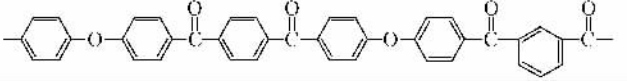
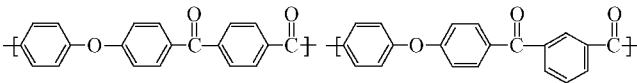
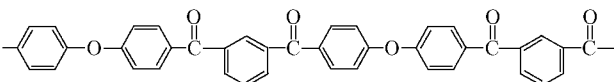
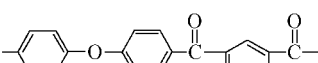
40 kV/30 mA, $2\theta = 10^\circ \sim 60^\circ$, $X_c\%$, 用放大称重法 (即面积归一法) 计算单体和聚合物的结晶度 ($W_{c,a} = M_c/M$, $W_{c,a}$ 表示质量分数结晶度, M_c 表示结晶部分的质量, M 表示总的质量^[12]).

3 共聚物的合成

参照文献[13]的方法,在装有氮气导出入管和搅拌器的干燥 250 mL 三颈瓶中,加入 18 g 无水 $AlCl_3$ 和 20 mL DCE,在 $-5 \sim 0^\circ C$ 滴加含 2.0 mL DMAc 的 DCE 混合液,搅拌 30 min,待溶液澄清

后,用冰盐水冷却至 $-15^\circ C$ 左右,加入 9.494 g (0.02 mol) *p*-EKKE,4.06 g (0.02 mol) TPC 反应 2 h后,撤掉冰盐浴,在室温下继续反应 6 h,用少量 DPE 封端,反应 2 h 后加入甲醇淬灭,将树脂捣碎,依次用 10% 的甲酸、稀氨水、蒸馏水洗涤. 甲醇抽提后,晾干,120℃ 真空干燥 2 h 得白色粉末状树脂(P-1),收率 98% 以上. P-2 ~ P-6 均按上述方法合成,其结构单元见表 1.

Table 1 Monomers and structure units of copolymers

No.	Copolymers	Monomers	T/I	Structure units
P-1	<i>p</i> -PEKK	<i>p</i> -EKKE,TPC	100/0	
P-2	<i>p</i> -PEKK	DPE,TPC	100/0	
P-3	Alternative of <i>a</i> -PEKK	<i>p</i> -EKKE,IPC	50/50	
P-4	Random of <i>p</i> / <i>i</i> -PEKK	DPE,TPC,IPC	50/50	
P-5	<i>i</i> -PEKK	<i>m</i> -EKKE,IPC	0/100	
P-6	<i>i</i> -PEKK	DPE,IPC	0/100	

4 FT-IR 分析

P-1 ~ P-6 的 FT-IR 数据列于表 2. 由各特征峰的归属可知,P-1 ~ P-6 具有预期结构.

5 共聚物 WAXD 分析

单体 *p*-EKKE 和 *m*-EKKE 及其共聚物晶面衍射峰的 2θ 角及 $X_c\%$ 数据列于表 3. P-PEKK 的各晶面衍射峰的 2θ 角和小分子模型化合物 *p*-EKKE 基本相同,同属正交晶系. 不过 *p*-EKKE 的晶面衍射峰尖锐,其结晶度近 100%,而 *p*-PEKK 为宽峰,

结晶度为 40.08%,说明其晶格中存在缺陷或非晶结构.

间位取代的 *i*-PEKK 和小分子模型化合物 *m*-EKKE 的 WAXD 分析可知,采用低温溶液缩聚合成的 *i*-PEKK 由于其分子链是逐步生长的,在聚合的良溶剂体系中,间位取代的 EKKE 链能较自由地伸展而达到有序的结晶排列,其结晶度为 25%左右. 2θ 角和 *m*-EKKE 针状结晶基本相同,属三斜晶系.

Table 2 FT-IR spectrum of copolymers

No.	FT-IR(KBr, cm^{-1})
P-1	3063,1588,1494(Ar-H) ; 1655(Ar-CO-Ar) ; 1239(Ar-O-Ar) ; 842(Ar-1,4)
P-2	3064,1587,1494(Ar-H) ; 1656(Ar-CO-Ar) ; 1239(Ar-O-Ar) ; 842(Ar-1,4)
P-3	3063,1587,1494(Ar-H) ; 1656(Ar-CO-Ar) ; 1239(Ar-O-Ar) ; 842(Ar-1,4) ; 746,695(Ar-1,3)
P-4	3062,1587,1495(Ar-H) ; 1658(Ar-CO-Ar) ; 1247(Ar-O-Ar) ; 845(Ar-1,4) ; 748,705(Ar-1,3)
P-5	3063,1587,1496(Ar-H) ; 1655(Ar-CO-Ar) ; 1235(Ar-O-Ar) ; 844(Ar-1,4) ; 743,704(Ar-1,3)
P-6	3053,1583,1493(Ar-H) ; 1655(Ar-CO-Ar) ; 1241(Ar-O-Ar) ; 849(Ar-1,4) ; 743,694(Ar-1,3)

P-3 为对、间位取代的交替共聚物,其结晶主要来自 *p*-EKKE 链段,结晶度为 45.6%,比 *p*-PEKK 的结晶度还高.这可能是扭曲的间位苯基的引入,使其在缩聚反应的良溶剂体系内溶解性提高,有利于 *p*-EKKE 链段的伸展排列.

6 共聚物的热性能分析

共聚物的热分析结果列于表 3.由表可知,随着 1,3-苯基含量的增加, T_m 和 T_g 均呈下降趋势, T_d 变化不大.由图 1 可知, T_d 均在 530℃ 以上,共聚物具有很好的热稳定性.

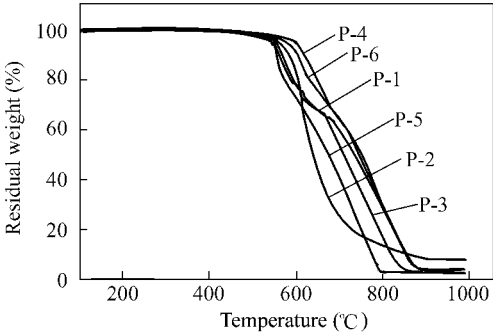


Fig. 1 TG curves of copolymers

Table 3 Properties of monomers and copolymers

Sample	η_{inh} (dL/g)	T_g^b (°C)	T_m^c (°C)	T_c (°C)	T_d^a (°C)	X_c %	WAXD [2θ (°)]
<i>p</i> -EKKE	—	—	217.3	183.6	—	100	13.80、17.54、21.00、38.70、41.84
<i>m</i> -EKKE	—	—	122.3	—	—	92.28	10.84、14.02、15.24、18.14、22.82、29.64
P-1	1.08	177.4	387.1	308.4	539.0	41.08	13.80、17.58、21.04、38.88、41.84
P-2	0.77	170.1	383.8	256.3	554.2	40.94	—
P-3	0.76	158.8	302.7、332.8	—	539.0	45.60	15.42、18.74、20.8、22.58、27.38
P-4	0.82	155.0	300.2	—	577.2	39.89	—
P-5	0.80	152.3	280.3	—	530.0	25.60	18.56、23.36、29.66
P-6	0.63	151.0	280.7	—	559.6	24.80	18.38、22.92、28.18

^aWeight lose 5% in air; ^bSecond heating curve in DSC; ^cFirst heating curve in DSC; — Not detected

由表 3 和图 2 可知,*p*-EKKE 在 DSC 冷却曲线上出现尖锐的冷结晶峰($T_c = 183.6^\circ\text{C}$),第二次升温的熔融峰($T_m = 216.8^\circ\text{C}$)和第一次升温的熔融峰($T_m = 217.3^\circ\text{C}$)基本重叠,说明 *p*-EKKE 作为 PEKK

的结晶链段较易结晶.*m*-EKKE 在第一次升温时出现尖锐的熔融峰($T_m = 122.3^\circ\text{C}$),而在冷却段没出现冷结晶峰,第二次升温也没有熔融峰,说明 *m*-EKKE 熔融后较难重新排列成有序的结晶结构.

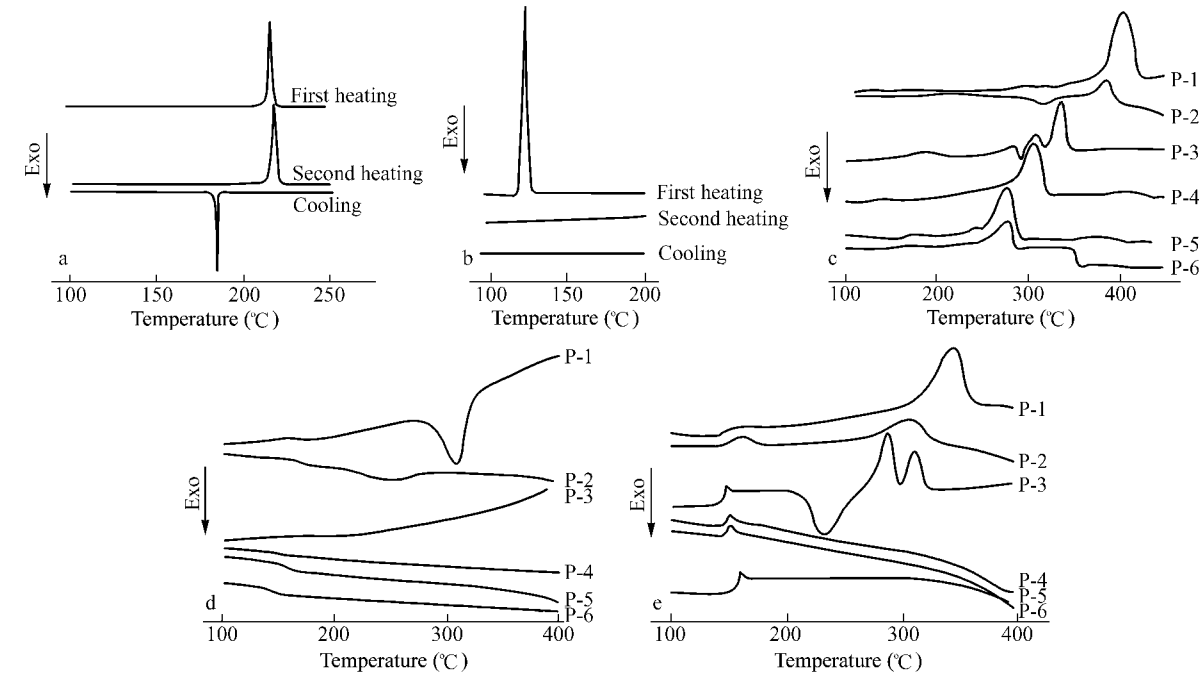


Fig. 2 DSC traces of monomers and copolymers
a) *p*-EKKE ;b) *m*-EKKE ;c) First heating curves ;d) Cooling curves ;e) Second heating curves

P-1 和 P-2 的大分子链的表现结构单元为 *p*-EKKE, 分别在 DSC 曲线上 387.1℃ 和 383.8℃ 出现结晶熔融峰, 在 308.4℃ 和 256.3℃ 处出现冷结晶峰. P-1 比 P-2 的 T_m 高 3.3℃, T_g 高 7.3℃, 冷结晶峰高 52.1℃, 表明 P-1 大分子链的规整性较高, 在熔融冷却过程中较易结晶, 具有较高的 T_m 和 $X_c\%$.

P-3 为 *p*-EKKE 和 IPC 结构单元的交替共聚物. 在缩聚反应的良溶剂体系中, 由于 1,3-苯基结构单元使其溶解性提高, 高分子链在逐步生长过程中可以排列成有序的结晶结构. 在 DSC 曲线上 302.7℃ 和 332.8℃ 处出现熔融双峰, 而由 DPE 和 TPC、IPC 合成的无规共聚物 P-4 在 300.2℃ 处出现熔融单峰, 表明 P-3 可能存在 2 种晶型. P-3 在 DSC 冷却曲线未出现冷结晶峰(降温速率为 10 K/min). 第二次升温曲线, 在 248.5℃ 处出现结晶放热峰, 在 297.3℃ 和 325.1℃ 处出现熔融双峰, P-3 中 *m*-EKKE 链段是不稳定结晶单元, 第二次加热

的结晶熔融峰主要来自 *p*-EKKE 链结构单元的贡献. 为何出现二种晶型, 还有待进一步研究.

P-5 和 P-6 分子链由扭曲的 *m*-EKKE 结构单元组成, 如前所述. 在缩聚反应的良溶剂体系中, *m*-EKKE 链能达到结晶的有序排列, 在 DSC 曲线上 280℃ 处出现结晶熔融峰, 在冷却曲线上没有出现 T_c (降温速率分别为 10, 5, 2 K/min), 第二次升温曲线上仅出现玻璃化转变 T_g , 没有熔融峰. *m*-EKKE 及 *i*-PEKK 的 DSC 分析表明 *m*-EKKE 链段形成的晶体不稳定, 在熔融冷却过程中很难再次结晶, 而转变为非晶聚集态.

7 共聚物的 SEM 分析

SEM 图见图 3, *p*-EKKE 外观为银白色片状结晶, *m*-EKKE 为白色针状结晶, 而 P-1 是一种表现形貌结构致密、坚韧的高聚物, 而且大分子链沿搅拌剪切力方向取向. 交替共聚物 P-3 由于大分子链中存在扭曲的 1,3-苯基结构单元, 与 P-1 相比表现形貌较松散.

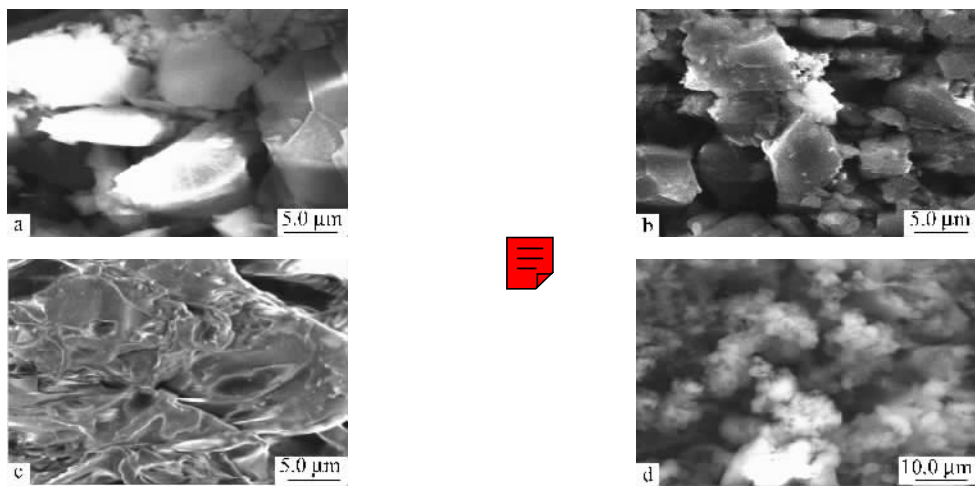


Fig. 3 SEM photographs of monomers and PEKKs

a) *p*-EKKE; b) *m*-EKKE; c) P-1; d) P-3

8 结论

以 *p*-EKKE、*m*-EKKE、DPE 分别与 TPC、IPC 亲电共缩聚, 合成全对位、全间位、对间位取代及交替聚芳醚酮酮 (*p*-PEKK、*i*-PEKK、*p/i*-PEKK、*a*-PEKK). 随着 1,3-苯基含量的增加, 共聚物的 T_m 和 T_g 逐渐降低, 而热分解温度变化不大; 由 *p*-EKKE、*m*-EKKE 与 TPC 或 IPC 制备的聚合物 *p*-PEKK、*i*-PEKK、*a*-PEKK 比由 DPE 与 TPC 或 IPC

制备的 *p*-PEKK、*i*-PEKK、*p/i*-PEKK 无规共聚物具有较好的链规整性和较高的结晶度; 共聚物 P-1 的结晶衍射峰和小分子模型化合物 *p*-EKKE 基本相同, 同属正交晶系, 全间位取代的 *i*-PEKK 在熔融冷却过程中很难再次结晶, 转变为非晶聚集态, 其 2θ 角和 *m*-EKKE 针状结晶基本相同, 属三斜晶系. 交替共聚物 *a*-PEKK 的 DSC 升温曲线出现两个结晶熔融峰, 表明有两种晶型存在.

REFERENCES

- 1 Mullins M J, Woo E P J. Macromol Sci Rev Macromol Chem Phys C, 1987, 27: 313 ~ 341
- 2 Zolotukhin M G, Rueda D R, Balta Calleja F J, Cagiao M E, Bruix M, Sedova E A, Gileva N G. Polymer, 1997, 38: 1471 ~ 1476
- 3 Attwood T E, Dawson P C, Freeman J L, Hoy L R J, Rose J B, Staniland P A. Polymer, 1981, 22: 1096 ~ 1103
- 4 Perce V, Clough R P, Fanjul J, Grigoras M. Polym Prepr, 1993, 34(1): 162 ~ 163
- 5 Zolotukhin M G, Rueda D R, Cagiao M E, Bruix M, Balta Calleja F J, Bulai A, van der Elpt L, Gileva N G. Polymer, 1997, 38(14): 3441 ~ 3453
- 6 Cheng Caixia(程彩霞), Liu Xiaoling(刘晓玲), Song Caisheng(宋才生). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2002, 18(4): 140 ~ 142
- 7 Song C S, Chen Y W, Gan D J, Wang Z J. High Performance Polymers, 2002, (14): 183 ~ 194
- 8 Song Caisheng(宋才生), Cai Mingzhong(蔡明中), Zhou Liyun(周丽云). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1995, (1): 99 ~ 103
- 9 Dai Runying(戴润英), Song Caisheng(宋才生), Zhong Ming(钟鸣), Xu Ling(徐玲), Huang Hong(黄红). J Jiang Xi Normal University(江西师范大学学报), 2007, 31(5): 518 ~ 522
- 10 Sheng Shouri(盛寿日), Cai Mingzhong(蔡明中), Song Caisheng(宋才生). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (4): 490 ~ 493
- 11 Qiu Zhaobin(邱兆斌), Mo Zhishen(莫志深), Zhang Hongfang(张宏放). J Chemical Research(化学研究), 2000, 11(1): 5 ~ 7
- 12 Mo Zhishen(莫志深), Zhang Hongfang(张宏放). The Composition of Crystalline Polymers and X Ray Diffraction(晶态聚合物结构和 X 射线衍射). Beijing(北京) Science Press(科学出版社), 2003. 106 ~ 107
- 13 Wu Fangjuan(吴方娟), Song Caisheng(宋才生), Xie Guangliang(谢光亮), Liao Guihong(廖贵红). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (12): 1207 ~ 1210

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF
POLY(ARYL ETHER KETONE KETONE)S WITH DIFFERENT MONOMERS

DAI Runying, LIU Fang, ZHONG Ming, XU Ling, HUANG Hong, SONG Caisheng

(Institution of Chemistry and Engineering Sciences, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027)

Abstract A series of high molecular weight alternative and random poly(aryl ether ketone ketone) copolymers were prepared by low-temperature solution poly-condensation, with 1,4-bis(4-phenoxybenzoyl) benzene (*p*-EKKE), 1,3-bis(4-phenoxybenzoyl) benzene (*m*-EKKE), diphenyl ether (DPE) and terephthaloyl chloride (TPC) or isophthaloyl chloride (IPC), respectively. The inherent viscosities (η_{inh}) of resulting copolymers were in the range of 0.63 ~ 1.08 dL/g. The chemical structure of *p*-EKKE, *m*-EKKE and PEKKs were confirmed by FT-IR. The thermal properties of copolymers were obtained by DSC and TG. The DSC results indicated that the melt temperature (T_m) and the glass transition temperature (T_g) decreased with increasing the amount of *meta*-phenylene substituted in the main chain. The TG results showed that the copolymers had excellent thermo-oxidative stability, being stable above 530°C, which was affected slightly by the amount of *meta*-phenylene substituted in the main chain. The alternative copolymer *b*-PEKK has better order and higher crystallinity than random copolymers. WAXD showed that copolymer *p*-PEKK and its model compound had the same crystallization diffraction spectra corresponding to a rhombic system. While the morphology of the copolymer *i*-PEKK and the corresponding model compound showed needle crystals, which belonged to an anorthic system. *i*-PEKK was difficult to crystallize again in the course of melting, and it was in an amorphous state.

Keywords Poly(aryl ether ketone ketone)s, Block polymer, Monomers, Crystallinity