

全对位聚芳醚砜醚酮酮的结晶行为研究*

温红丽 占玉林 李 静 钟 鸣 宋才生**

(江西师范大学化学化工学院 南昌 330022)

摘 要 以 $\text{AlCl}_3/\text{DCE}/\text{DMF}$ 为溶剂体系,采用低温溶液缩聚合成全对位聚芳醚砜醚酮酮(p -PESEKK)树脂,研究了端基、分子量及溶剂体系对树脂的溶剂诱导结晶行为的影响.结果表明,在 $\text{AlCl}_3/\text{DCE}/\text{DMF}$ 的良溶剂中制得的 p -PESEKK 为低结晶度聚合物,由于分子链中四面体结构砜基的影响,树脂熔融后很难再结晶.随脂肪链端基碳原子数的增加,溶剂诱导结晶速度逐渐下降,结晶度降低,与主链结构相同的端基更有利于结晶的形成;高分子量的 p -PESEKK 端基的比例相对较小,有利于溶剂诱导结晶.

关键词 聚芳醚砜醚酮酮,端基,结晶,溶剂诱导结晶

聚芳醚酮类树脂属半结晶热塑性结构型有机高分子材料,具有高强、高模及优良的耐湿热稳定性和耐辐射性能,且加工成型时间短、易于修补、可反复成型、可以利用超声波或惰性气体焊接等优点,其不足是熔融温度高,不溶于普通有机溶剂中,只能采用熔融加工成型,同时玻璃化转变温度和韧性还需进一步提高.聚醚酮(PEKs)的机械力学性能和高分子链的结构及结晶性密切相关,提高结晶度可提高树脂的刚性、耐热性、耐磨性及耐介质性等性能,因此研究 PEK 树脂的结晶行为具有很大的实际价值. Blundell^[1] 和 Gardner 等^[2-6] 较系统的研究了聚醚酮酮 PEKKs 的结构与多晶型,邱兆斌等^[7] 研究了 3 种聚芳醚酮醚酮酮类聚合物(PEKEKKs)的晶体结构及外场诱变结晶行为.全对位聚芳醚砜醚酮酮(p -PESEKK)具有较高的 T_g (196℃),较低的 T_m (243℃),加工性能优良,由于分子主链中含有强极性的四面体砜基,树脂的冲击韧性好(断裂伸长率 26%),与碳纤维、玻璃纤维等极性基材的黏接性好,可作为先进复合材料的树脂基^[8-10]. 本文研究了 p -PESEKK 的结晶性及溶剂诱导结晶行为.

1 实验部分

1.1 主要原料

4,4'-二苯氧基二苯砜(DPODPS),参照文献[11]合成,熔点为 138 ~ 140℃;对苯二甲酰氯(TPC),减压重蒸后 m_p 为 82 ~ 83℃(南昌农药

厂) 无水 AlCl_3 (AR 上海金山兴塔化工厂); N,N -二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,重蒸后加 0.5 nm 分子筛干燥备用;1,2-二氯乙烷(DCE),二苯醚(DPE)均为工业品,重蒸后加 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.

1.2 主要仪器

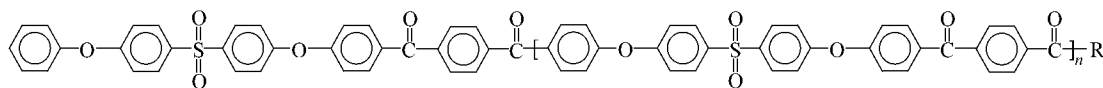
示差扫描量热分析(DSC) PerKin-Elmer Pyris1, N_2 气氛,气体流速为 20 mL/min,动态 DSC 升温速率 20 K/min,降温速率 10,5 和 2 K/min;X-RAY 采用 BRUKER AXS D8 ADVANCE X-射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 40 kV/40 mA, $2\theta = 4 \sim 40^\circ$, 室温 25℃,粉末样品结晶度($X_c\%$)按公式^[12] $X_c\% = [A_c/(A_a + A_c)] \times 100\%$ 求算, A_c 和 A_a 分别为衍射峰曲线的晶区和非晶区的面积; η_{inh} 测定是将树脂配成 0.5 g·dL⁻¹ 的浓硫酸溶液,在 30℃ 恒温水槽中用乌氏黏度计测定,按 $\eta_{inh} = c^{-1} \ln t_1/t_0$ 计算;真空干燥箱,上海博讯实业有限公司医疗设备厂 DZF6020 型.

1.3 不同端基 p -PESEKK 树脂的合成

按文献[12]的方法合成.将 14 g 无水 AlCl_3 和 30 mL DCE 置于带有通氮管和搅拌器的干燥洁净的三颈瓶中, -5 ~ 0℃ 下加入 3 mL DMF 和 30 mL DCE 的混和液,搅拌 30 min 至溶液澄清后加入 8.04 g (0.02 mol) DPODPS 和 4.06 g (0.02 mol) TPC,于 -15℃ 下反应 1 h,室温反应 8 h,滴加适量的 DPE 封端,2 h 后加入乙醇淬灭反应,将树脂捣碎依次用 10% 的甲酸,稀氨水,蒸馏水洗涤多次,

* 2008-03-10 收稿,2008-04-24 修稿;“十一五”军品配套研制项目(项目号 JPPT-115-643)、科技部科技型中小企业技术创新基金(基金号 06C26213601342)和江西省教育厅重点项目(2003 ~ 2006)资助;** 通讯联系人, E-mail: caishengsong@yeah.net

甲醇抽提,干燥,得白色粉末状树脂 S_1 ,产率大于 98%。缩聚反应完成后,分别改用甲醇,乙醇,正丁醇,正辛醇和 DPODPS 封端,制得不同端基的



Scheme 1 Structure of p -PESEKK

1.4 溶剂诱导结晶样品的制备

将试样 S_{1-7} 置于 300℃ 马弗炉中熔融,取出树脂于常温下快速冷却,得到非晶态 p -PESEKK,树脂在常温下能溶于酰胺类溶剂如 DMF、DMAc、NMP 及卤代烃等溶剂中。取试样 S_{1-7} 各 2 g,分别溶于 100 mL 60~90℃ 的 DMF 中,冷却至室温,记录树脂溶液析出凝胶及溶剂诱导结晶的时间,定时取出试样于水中析出树脂,过滤,水洗,在 120℃ 下真空干燥 2 h,制得试样 S_{1-7}^* 。

2 结果与讨论

2.1 p -PESEKK 的结晶行为

图 1 为 S_1 的 DSC 曲线。升温曲线在 196℃ 处出现玻璃化转变,在 228,243℃ 出现宽的结晶熔融双峰。冷却速率分别为 10, 5 和 2 K/min 时,均无冷结晶峰出现。将树脂熔融后,在 280℃ 放置 2 h,再慢慢冷却至室温,或将树脂熔融后拉丝取向,再进行 DSC 分析,升温曲线只出现 T_g ,而没有 T_m 出现,表明 S_1 样品熔融冷却过程中由于熔体黏度很大,大分子链很难有序排列而形成非晶态结构。

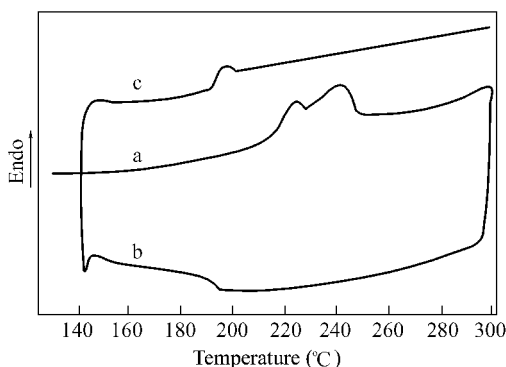


Fig. 1 The DSC curve of S_1

a) 1st heating; b) Cooling; c) 2nd heating

图 2 为 S_1 的 WAXD 衍射花纹。从图可知, p -PESEKK 的结晶衍射峰和 p -PEKK 极为相似,但结晶度大大降低, p -PESEKK 的结构单元中具有和 p -PEKK 相同的结构规整的对位取代醚酮酮

p -PESEKK 树脂 S_{2-6} 。缩聚反应出现爬杆时,即用 DPODPS 封端,制得低分子量的 p -PESEKK 树脂 S_7 。聚合物结构单元如示意图 1 所示。

(EKK) 结构,因此可以推断 p -PESEKK 与 p -PEKK 同属正交晶系^[5,12]。但由于四面体结构的砷基使大分子链的规整性降低,不仅使结晶度大幅度下降,而且熔融后很难再结晶。

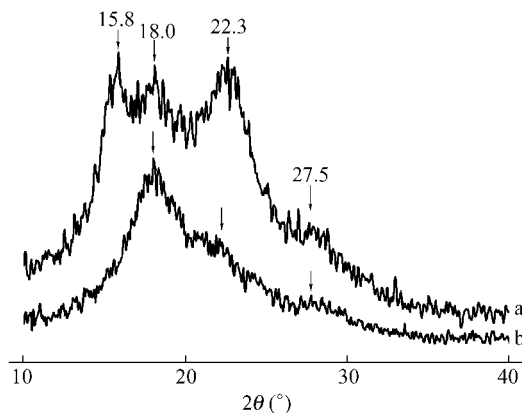


Fig. 2 WAXD spectra of the polymers

a) PEKK ($T/I = 100/0$); b) S_1

在 $AlCl_3/DCE/DMF$ 良溶剂体系中,单体 TPC 和 DPODPS 进行缩聚反应,大分子链逐步增大,反应初期生成的聚合物呈溶解状态,随着反应的进行,分子量增大,聚合物转变成凝胶状态,大分子链通过构象重排达到结晶所要求的有序排列的能垒较小,故缩聚反应直接得到的 p -PESEKK 分子链段有部分结晶($X_c\% = 13.0\%$) (见表 1)。

2.2 端基对溶剂诱导结晶的影响

S_{1-6}^* 的 DSC 及溶剂诱导结晶 10 天后 WAXD 分析结果列于表 1。

S_1^* 溶剂诱导结晶 8 h 后 DSC 曲线上出现结晶熔融峰。说明端基为二苯醚的 p -PESEKK 初期结晶行为不明显,后期结晶度逐渐增加。10 天后 WAXD 测得的 $X_c\%$ 为 12.1%。二苯醚端基和高分子主链中结晶的 EEK 链段结构相同,在溶剂 DMF 中高分子链较易伸展,通过构象重排达到结晶所要求的有序排列能垒较低,可进入高分子晶体的晶格中,成为晶格的一部分。

S_2^* 溶剂诱导结晶 4 h 后 DSC 曲线上就出现

结晶熔融峰;S_{3~5}* 溶剂诱导结晶 48 h,DSC 曲线上均无结晶熔融峰,10 天后 DSC 曲线上出现结晶熔融峰.表明随着脂肪链端基碳原子数的增加,溶剂诱导结晶的速度降低.由于酯端基和高分子链中结晶的 EEK 链段在结构上有本质差异,不能

进入主链晶格中,能使高分子结晶产生缺陷,结晶度降低.

S₆* 的端基结构和主链相同,12 h 后在 DMF 中产生不溶凝胶粒子,DSC 曲线上出现结晶熔融峰,溶剂诱导结晶 10 天后 X_c% 达到 12.0%.

Table 1 The effects of end capped group and η_{inh} on solvent induced crystallization of *p*-PESEKK

Sample	R (End capped group)	η_{inh}	Time of solvent induced crystallization in DMF								X _c (%)**
			2 h	4 h	8 h	12 h	24 h	32 h	48 h	10 day	
S ₁ *	DPE-	0.68	—	—	+	+	+	+	+	+	12.1
S ₂ *	MeO-	0.69	—	+	+	+	+	+	+	+	11.3
S ₃ *	EtO-	0.70	—	—	—	—	—	—	—	+	11.1
S ₄ *	<i>n</i> -BuO-	0.70	—	—	—	—	—	—	—	+	11.0
S ₅ *	<i>n</i> -OctO-	0.71	—	—	—	—	—	—	—	+	8.4
S ₆ *	DPODPS-	0.72	—	—	—	+	+	+	+	+	12.0
S ₇ *	DPODPS-	0.57	—	—	—	—	—	—	—	—	/
S ₁	DPE-	0.68									13.0

+ Find melting peak ; — No find melting peak ;** Sample obtained ten days later when solvent induced crystallization in DMF.

2.3 分子量对溶剂诱导结晶的影响

与 S₆* 相比较,S₇* 溶剂诱导结晶 10 天后 DSC 曲线上仍未出现结晶熔融峰(见表 1).表明低分子量的 *p*-PESEKK 不利于结晶,而高分子量的 *p*-PESEKK 有利于结晶.低分子量的 *p*-PESEKK 所含的端基比例相对较高,由于端基中四面体结构的砜基使分子链的规整性降低,所以 S₇* 在 DMF 中很难诱导结晶.

3 结论

(1)以 4,4'-二苯氧基二苯砜和对苯二甲酰氯为单体,在 AlCl₃/DCE/DMF 良溶剂体系中亲电共

缩聚合成的 *p*-PESEKK 为低结晶度聚合物,由于四面体砜基及端基的影响,树脂熔融冷却后很难再结晶,而形成非晶态结构,可溶于 DMF、DMAc、NMP 以及 CH₂Cl₂ 等有机溶剂中,可采用溶剂法加工成型 ;(2)随脂肪链端基碳原子数的增加,溶剂诱导结晶速度逐渐下降,甚至完全不能结晶,而与主链中结晶的 EEK 链段结构相同的端基更有利于结晶 ;(3)当 *p*-PESEKK 分子量较小时,端基所占的比例相对较大,不利于溶剂诱导结晶,提高聚合物的分子量,端基所占的比例相对较小,有利于溶剂诱导结晶.

REFERENCES

1 Blundell D J,Newton A B. *Polymer*,1991,32 308 ~ 313
2 Gardner K H,Hsiao B S,Matheson R R,Wood B A. *Polymer*,1992,33 2483 ~ 2495
3 Gardner K H,Hsiao B S,Faron K L. *Polymer*,1994,35 2290 ~ 2295
4 Ho R M,Cheng S Z D,Hsiao B S,Gardner K H. *Macromolecules*,1995,28 1938 ~ 1945
5 Ho R M,Cheng S Z D,Hsiao B S,Gardner K H. *Macromolecules*,1994,27 2136 ~ 2140
6 Cheng S Z D,Ho R M,Hsiao B S,Gardner K H. *Macromol Chem Phys*,1996,197 185 ~ 213
7 Qiu Zhaobin(邱兆斌),Sheng Shouri(盛寿日),Yu Yingning(于英宁),Song Caisheng(宋才生),Mo Zhishen(莫志深). *Chin J Appl Chem(应用化学)*,2000,17(2) 165 ~ 167
8 Wen H L,Song C S,Tong Y F,Chen L,Liu X L. *J Appl Polym Sci*,2005,96 489 ~ 493
9 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) 1192 ~ 1195
10 Wen Hongli(温红丽),Song Caisheng(宋才生),Chen Lie(谌烈),Tong Yongfen(童永芬),Ye Shanghui(叶尚辉). *Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*,2005,21(4) 164 ~ 167
11 Hale W F,Farnham A G,Johnson R N,Cleddinning R A. *J Polym Sci,PartA-L Polym Chem*,1967,5(9) 2399 ~ 2414
12 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

STUDY ON CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF ALL PARA-POLY(ARYL ETHER SULFONE ETHER KETONE KETONE)

WEN Hongli, ZHAN Yulin, LI Jing, ZHONG Ming, SONG Caisheng

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

Abstract Para-poly(aryl ether sulfone ether ketone ketones) (*p*-PESEKKs), were prepared by low temperature solution polycondensation of 4,4'-bis(phenoxy) diphenyl sulfone (DPODPS) and terephthaloyl chloride (TPC) in $\text{AlCl}_3/\text{DCE}/\text{DMF}$ solvent system. The effects of some factors on solvent induced crystallization behavior of *p*-PESEKKs were investigated and compared. The results showed that *p*-PESEKKs of low crystallinity were obtained in the $\text{AlCl}_3/\text{DCE}/\text{DMF}$ good solvent system, and they became amorphous after fusion because of the influence of tetrahedral configuration of sulfur. It was found that the solvent induced crystallization rate and degree of crystallinity decreased with increasing the carbon number of ester end groups, and the end groups with the same structure as the main chain were favorable for crystallization. The high molecular weight *p*-PESEKKs with lower proportion of end groups were easy to be crystallized by solvent inducement.

Keywords Poly(aryl ether sulfone ether ketone ketone), End capped group, Crystallization, Solvent-induced crystallization