

·研究简报·

聚醚酮酮/含萘环聚醚砜醚酮酮无规共聚物的合成与性能*

盛寿日 蔡明中 宋才生**

(江西师范大学化学系 南昌 330027)

关键词 聚醚酮酮, 4,4'-二(β-萘氧基)二苯砜, 低温溶液缩聚, 无规共聚物

聚芳醚酮作为一类耐高温特种工程塑料, 具有优异的热、电、机械性能, 已被广泛应用于电子电器、宇航、原子能工程等高科技领域. 对于聚醚醚酮(PEEK)及其改性的研究已有很多报道^[1-4], 然而有关主链含萘环的聚芳醚酮的报道较少^[5]. 前文^[6]采用亲电取代路线, 通过芳二酰氯与二苯醚的低温溶液缩聚成功地合成了线型高分子量聚醚酮酮(PEKK). 该法具有反应条件温和、原料来源方便等优点, 本文利用新合成的单体-4,4'-二(β-萘氧基)二苯砜(BNODPS), 通过与对苯二甲酰氯和二苯醚的三元共缩聚反应, 制备了一系列主链含萘环的聚醚酮酮(PEKK)/聚醚砜醚酮酮(PESEKK)无规共聚物, 用 DSC、TG 及 WAXD 等方法研究了 PESEKK 结构单元含量对共聚物性能的影响.

1 试剂与仪器

4,4'-二氯二苯砜(CP, 上海试剂一厂); β-萘酚(AR, 上海金山亭新化工厂); 对苯二甲酰氯(TPC), m. p. 81~82℃ (南昌农药厂); 二苯醚(DPE), m. p. 26~27℃ (上海试剂总厂); 无水 AlCl₃ (AR, 上海金山兴塔化工厂); N-甲基吡咯烷酮(NMP)和 1,2-二氯乙烷(DCE)均为工业品, 重蒸后加入 0.5nm 分子筛干燥备用.

实验采用 Perkin-Elmer 2400 元素分析仪; BID-RAD FTS-185 型付立叶红外光谱仪(KBr 压片); Varian EM-360 型核磁共振仪, 溶剂 CDCl₃, TMS 为内标; Shimadzu DT-40 型热分析仪, DSC: 升温速率 20℃/min; TG: 升温速率 10℃/min, 均为氮气气氛; 日本理学电机 D/MAX-ⅢB 型全自动 X-射线衍射仪, Cu 靶, 30kV, 扫描角度 10°~40°; 对数比浓粘度 η_{inh} : 配制浓度为 0.5g/dL 的浓硫酸溶液, 30℃ 由乌氏粘度计测定, 按 $\eta_{inh} = C^{-1} \ln t_1/t_0$ (dL/g) 计算.

2 BNODPS 的合成

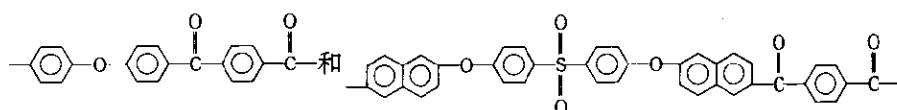
参考文献[7]的方法合成 BNODPS. 72.1g (0.5mol) β-萘酚, 28g (0.5mol) KOH, 120mL 甲苯和 150mL DMSO, 在 N₂ 气流下加热回流脱水, 蒸出甲苯后, 加入 71.8g (0.25mol) 干燥的 4,4'-二氯二苯砜, 升温至 180℃ 左右, 反应 4h, 冷至室温, 将产物倒入水中, 析出灰白色固体. 粗产物经过滤, 水洗, 干燥, 再以乙醇/1,2-二氯乙烷(V/V=2/1)混和溶剂重结晶, 得白色晶体 85.4g, 产率 68%. m. p. 154.2~154.9℃. ¹H-NMR(δ): 6.95

* 1997-12-15 收稿; 1998-05-18 修稿; 国家“863”高技术(863-715-15-01-04)及江西省自然科学基金资助项目; ** 通讯联系人

$\sim 7.91(m, 22H)$, IR(cm^{-1}): 3067、834、740(Ar), 1250、900(Ar-O-Ar), 1324、1147(SO_2).
元素分析($\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{SO}_4$): 计算值 C 76.47%, H 4.38%; 实验值 C 76.10%, H 4.30%.

3 共聚物的合成

共聚物的合成参考文献[6]的方法, 将 17g 无水 AlCl_3 和 40mL DCE 置于带有通氮管、搅拌器的干燥三口烧瓶中, 于 $0\sim 5^\circ\text{C}$ 滴加 5mL NMP 和 10mL DCE 混合液, 约 0.5h 滴完. 依次加入 3.0600g(0.018mol) DPE、1.0053g(0.002mol) BNODPS 和 4.0604g(0.02mol) TPC, 于 -10°C 左右反应 2h, 室温反应 6h, 滴加适量 DPE 封端, 反应 2h 后, 用甲醇猝灭反应, 过滤, 甲醇洗涤, 再用甲醇抽提 24h, 于甲酸和稀盐酸中分别回流 6h, 蒸馏水洗至中性. 在 140°C 干燥 6h, 得白色粉末状树脂. 通过调节 DPE 和 BNODPS 的比例, 得到一系列不同组成含量的共聚物, 其结构单元为:



4 共聚物的组成与粘度的关系

BNODPS 的摩尔百分数(mol%)与共聚物的 η_{inh} 关系见表 1. 从表 1 可见, 所合成的聚合物 η_{inh} 均在 0.64 以上, 说明所选择的聚合体系可以制得高分子量的聚合物. 由于 BNODPS 的亲核反应性较 DPE 低, 因而表现出无规共聚物的分子量随 BNODPS 含量增加而逐渐降低的趋势.

Table 1 Inherent viscosities for a series of PEKK/PESEKK random copolymers

No.	TPC (mol)	DPE (mol)	BNODPS (mol)	Mole percent of BNODPS(mol%)	η_{inh} (dL/g)
1	0.02	0.02	0	0	0.77
2	0.02	0.018	0.002	10	0.75
3	0.02	0.016	0.004	20	0.72
4	0.02	0.014	0.006	30	0.71
5	0.02	0.012	0.008	40	0.68
6	0.02	0.01	0.01	50	0.67
7	0.02	0.004	0.016	80	0.65
8	0.02	0	0.02	100	0.64

* For solution in 98% sulfuric acid containing 0.5g polymer/100 mL acid

5 共聚物的组成与 T_g 、 T_m 的关系

DSC 测试结果表明, 随着 PESEKK 结构单元含量的增加, 共聚物的 T_g 逐渐升高, 其组成与 T_m 、 T_g 关系如图 1 所示. 其中, 10mol%、30mol% PESEKK 结构单元的共聚物 T_g 分别为 198°C 、 210°C , 均比全对位 PEKK 的 T_g (170.1°C) 高. 显然, 随着萘环含量的增加, 分子链刚性增强, 因而共聚物的 T_g 升高. 但 T_m 则随 PESEKK 结构单元含量的增加而逐渐降低. 当 PESEKK 结构单元含量大于 30mol% 时, 无 T_m , 共聚物变为非晶态; 当 PESEKK 结构单元含量小于 30% 时, 共聚物仍属结晶聚合物, 有 T_m 出现, 且熔融温度比

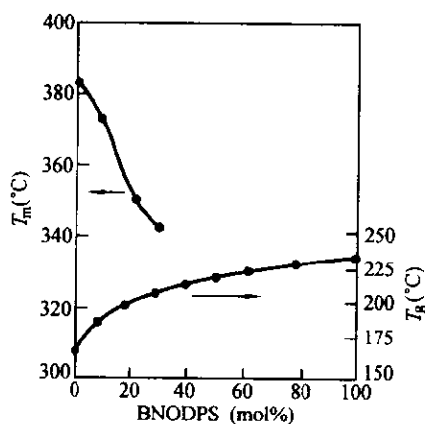


Fig. 1 Relationships between T_g , T_m and mole percent of 4,4'-bis(β -naphthoxy) diphenylsulfone

全对位的 PEKK 低, 更适合加工成型. 因而在 PEKK 主链中嵌入一定比例的 PESEKK 结构单元可使共聚物的 T_g 提高, 而使 T_m 下降, 既可以降低熔融加工温度, 又可保持共聚物优良的耐热性能.

6 共聚物的热失重(TG)

10mol% 和 80mol% PESEKK 结构单元的共聚物热分解温度(失重 2.5%)分别为 560°C、568°C, 比 PEKK 热分解温度稍高(554°C). 说明共聚物具有更优异的耐热性, 在熔点以上, 分解温度之前有较宽的加工温度区间.

7 共聚物的 X-射线衍射分析

图 2 为共聚物在 250°C 热处理 30min 后测得的 X-射线衍射图. 图中各衍射峰强度随着 PESEKK 结构单元含量的增加逐渐减弱, 当 PESEKK 结构单元含量小于 30mol% 时, 共聚物呈现结晶状态, 且共聚物结晶各晶面衍射峰的数目和位置与纯 PEKK 相同, 表明共聚物中的 PEKK 链段仍能单独形成结晶, 并与 PEKK 一样, 属于正交晶系^[8]. 其中, 10mol% 和 30mol% PESEKK 结构单元的共聚物结

晶度分别为 17.10%、9.05%, 其结晶度(X_c)按公式 $X_c = [A_c / (A_a + A_c)] \times 100\%$ 求算, X_c 和 A_a 分别为结晶峰面积和非结晶峰面积. 当 PESEKK 结构单元含量大于 30mol% 时, 在 X-射线衍射图中无结晶衍射峰出现, 聚合物为非晶态, 其变化规律与 DSC 测试结果相一致. 上述现象表明随着 PESEKK 结构单元量的增加, 主链中结晶性 PEKK 链段的比例相对变小, 而 PESEKK 结构单元密度增大, 导致大分子链难以达到结晶所需的有序排列.

8 共聚物的耐溶剂抗化学腐蚀性

共聚物在有机溶剂和普通酸碱溶液中的溶解性试验结果(表 2)表明, 共聚物和纯 PEKK 一样可溶于浓硫酸, 在氯仿等卤代烃中能够溶胀. 随着 PESEKK 结构单元含量的增加, 共聚物在 1:1 的苯酚和 1,1,2,2-四氯乙烷混合溶剂中溶解性增强, 但均不溶于普通酸碱溶液. 与 PEKK 相比, 共聚物仅在

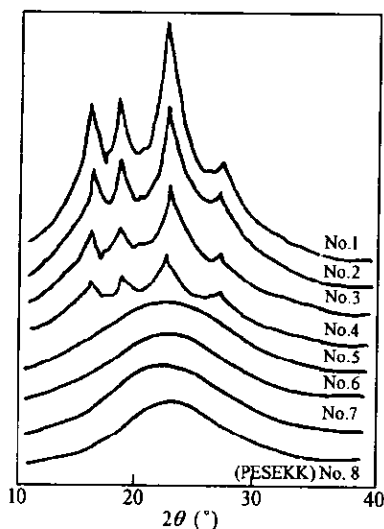


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of random copolymers

苯酚和四氯乙烷混合溶剂中的溶解性增加, 而在 NMP、DMSO 等强极性非质子有机溶剂中的溶解性与 PEKK 相似. 表明在共聚物中部分地引入刚性萘环和强极性砜基后, 共聚物仍能保持与 PEKK 同样优异的耐溶剂和抗化学腐蚀性能.

Table 2 Solubility of PEKK/PESEKK random copolymers

No.	THF	NMP	DMSO	Acetone	EtOH	CHCl ₃	C ₆ H ₅ OH/CHCl ₂	CHCl ₂	30% HCl	30% NaOH	H ₂ SO ₄
1	-	-	-	-	-	+-	-	-	-	-	+
2	-	-	-	-	-	+-	-	-	-	-	+
3	-	-	-	-	-	+-	-	-	-	-	+
4	-	-	-	-	-	+-	+	-	-	-	+
5	-	-	-	-	-	+-	+	-	-	-	+
6	-	-	-	-	-	+-	+	-	-	-	+
7	-	-	-	-	-	+-	+	-	-	-	+
8	-	+	+	-	-	+	+	-	-	-	+

+ : Soluble; - : Insoluble; - : Swelling; Testing condition: soaked for 24h at 30℃

No. 1: PEKK; No. 8: PESEKK

REFERENCES

- 1 Attwood T E, Dawson P C, Freeman J L, et al. *Polymer*, 1981, 22:1096~1102
- 2 Ittemann P. Ger Pat, DE 3 742 445A1, 1989
- 3 Cao Junkui(曹俊奎), Su Wencheng(苏文成), Zhou Wensheng(周文胜), et al. *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1994, 15(1):145~149
- 4 Cao Junkui(曹俊奎), Su Wencheng(苏文成), Chang Chun(常春), et al. *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1994, (4):477~481
- 5 Ohno M, Takata T, Endo T. *Macromolecules*, 1994, 27(12):3447~3448
- 6 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
- 7 Hale W F, Farnham A G, Johnson R N, et al. *J Polym Sci A-1*, 1967, 5:2399~2414
- 8 Ho R M, Cheng S Z D, Hsiao B S, et al. *Macromolecules*, 1994, 27(8):2136~2140

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYETHERKETONE-KETONE/POLYETHERSULFONEETHERKETONEKETONE RANDOM COPOLYMERS CONTAINING NAPHTHALENE RING

SHENG Shouri, CAI Mingzhong, SONG Caisheng

(Department of Chemistry, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027)

Abstract A series of random copolymers composed of polyetherketoneketone (PEKK) and polyethersulfoneetherketoneketone(PESEKK) containing naphthalene ring were prepared by low temperature solution polycondensation of 4, 4'-bis(β -naphthoxy) diphenylsulfone (BNODPS), diphenylether(DPE) and terephthaloyl chloride (TPC) in 1, 2-dichloroethane and in the presence of AlCl₃ and NMP. Some properties of the copolymers were investigated by DSC, TG, WAXD, etc.. The results show that the T_g of the copolymer is higher than that of pure PEKK, the melting temperature and the crystallinity of the copolymer decrease with increasing of PESEKK unit contents. the copolymers have good heat resistance and excellent chemical resistance.

Key words Polyetherketoneketone, 4, 4'-Bis(β -naphthoxy) diphenylsulfone, Low temperature solution polycondensation, Random copolymer