

·研究简报·

含间苯基聚醚酮醚酮酮的合成和性能研究*

盛寿日 蔡明中 宋才生 **

(江西师范大学化学系 南昌 330027)

关键词 聚醚酮醚酮酮, 间苯基, 熔点, 结晶度, 热分解动力学

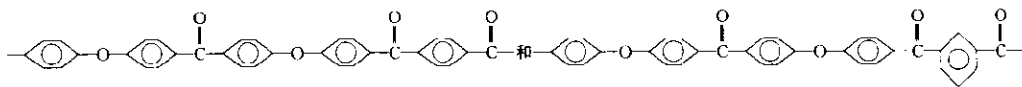
自英国 ICI 公司开发聚醚醚酮(PEEK)并于八十年代初期商品化以来^[1], 聚芳醚酮作为一类新型结构的高性能特种工程塑料得到了惊人的发展, 不同结构的聚芳醚酮相继出现。Janson^[2]等以对苯二甲酰氯(TPC)和 4,4'-二苯氧基二苯酮(DPBP)为单体合成了全对苯基位的聚醚醚酮醚酮酮(PEKEKK), 但含间苯基位的聚醚醚酮醚酮酮(PEKEKMK), 尤其在分子链中同时引入对苯基、间苯基结构的共聚物文献报道较少。由于全对苯基位的 PEKEKK 的分子链规整性好, 结晶度较高, 熔融温度高, 加工成型非常困难。为此, 本文在研究聚醚醚酮酮(PEKK)^[3]的基础上, 以间苯二甲酰氯(IPC)作为第三单体, 欲通过在分子链中引入半扭曲的间位苯基, 适当降低大分子链的规整性以达到降低聚合物的熔融温度, 着重研究了间苯基组分含量对共聚物的 T_g 、 T_m 和晶体结构的影响, 考察了共聚物的热分解动力学。

1 原料

DPBP 按文献[4]合成;TPC、IPC(南昌农药厂),重蒸后熔点分别为 82℃、43℃;无水 AlCl_3 (上海金山兴塔化工厂),A R;1,2-二氯乙烷(DCE)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP),均为工业品,重蒸后加入 0.5nm 分子筛干燥备用。

2 聚合物的合成

参考文献[3]的方法,将 17g 无水 AlCl_3 和 40mL DCE 置于带有通氮管和搅拌器的干燥三口瓶中,在 $0\sim 5^\circ\text{C}$ 滴加 6mL NMP 和 10mL DCE 混合液,约 30min 后,加入 7.3284g (0.02mol) DPBP, 2.0302g (0.01mol) TPC 和 2.0302g (0.01mol) IPC,于 -10°C 左右反应 2h,室温下继续反应 6h,滴加适量二苯醚封端,2h 后用甲醇猝灭反应,将聚合物捣碎,过滤,依次用甲醇抽提 24h,甲酸和 10% 稀盐酸分别回流 4h,水洗,真空干燥至恒重,得白色粉末状树脂.通过调节 TPC 和 IPC 的比例,得到一系列不同组成含量的共聚物,其结构单元为:



3 测试

按文献[3]条件测试,

4 共聚物的粘度与溶解性试验

不同 IPC 结构单元含量(mol%) 的共聚物对数比浓粘度 η_{inh} 均在 0.85 以上(表 1), 说明该聚合体系可制得高分子量含间苯基的 PEKEKK。从表 1 还可看出, 在 PEKEKK 的主链中引入间苯基, 共聚物仍具

* 1998-04-17 收稿, 1998-12-26 修稿; 国家“863”计划(863-715-15-01-04)和江西省自然科学基金资助课题;

** 通讯联系人

有突出的耐溶剂性能,除浓硫酸、二氯乙酸等极少数强酸外,不溶于有机溶剂和普通酸碱溶液中。

Table 1 Inherent viscosities and solubilities of the copolymer

No.	TPC/IPC (mol)	η_{inh} (dL/g)	NMP	DMSO	EtOH	CHCl ₃	30% HCl	30% NaOH	H ₂ SO ₄	Cl ₂ CHCOOH
1	100/0	0.88	-	-	-	-	-	-	+	-
2	80/20	0.85	-	-	-	-	-	-	+	-
3	70/30	0.90	-	-	-	-	-	-	+	-
4	60/40	0.87	-	-	-	-	-	-	+	+ -
5	50/50	0.85	-	-	-	-	-	-	+	+ -
6	40/60	0.94	-	-	-	-	-	-	+	+
7	20/80	0.96	-	-	-	-	-	-	+	+
8	0/100	0.90	-	-	-	+ -	-	-	+	+

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

5 共聚物的红外光谱

共聚物(TPC/IPC = 60/40)的 IR 光谱表明,3084cm⁻¹为苯环的 C—H 伸缩振动峰,1650cm⁻¹为芳酮的吸收峰,1585cm⁻¹,1498cm⁻¹为苯环骨架振动吸收峰,1245cm⁻¹为芳醚的不对称伸缩振动吸收峰,845cm⁻¹为对位二取代苯吸收峰,782cm⁻¹为间位二取代苯吸收峰.以上说明了共聚物的主链结构。

6 共聚物的 DSC 分析

DSC 的测试结果(图 1)表明,随着 IPC 含量的增加, T_g 线性下降, T_m 也呈下降趋势,其中,30~40mol% IPC 的共聚物 T_g 为 165.4~163.1℃, T_m 为 340~350℃.当 IPC 含量大于 60%时,共聚物的 T_m 消失;当 IPC 含量为 100%时, T_m 重新出现,这种现象在文献[5]中也有类似的报道.显然,在分子主链中引入了部分半扭曲的间位苯基,导致了分子链的规整性下降,分子间作用能变小,因而随着 IPC 含量的增加, T_m 向低温移动,当 IPC 含量达到一定程度(大于 60%)时,高分子链的规整性逐渐被破坏,无 T_m ;当 IPC 含量为 100%时,由于其链结构完全相同,分子链能较好地进行有序排列,聚合物呈现结晶状态, T_m 又重新出现.根据 Fox 方程^[6]计算的 T_g (图 1 中 c 所示)与实测值相近,其值介于 PEKEKK 和 PEKEKMK 的 T_g 之间,说明聚合体系为性质相近的两种均聚物的无规共聚。

图 1 表明,通过主链中引入部分间苯基,共聚物的 T_g 、 T_m 均有不同程度的降低,但共聚物的 T_m 下降幅度较大,更适合熔融加工成型.综合考虑共聚物的耐热性和加工条件,我们认为 IPC 含量为 30~40%较为适宜。

7 共聚物的 WAXD 分析

图 2 为聚合物在 200℃ 热处理 20min 后测得的 X-射线衍射图,图中各衍射峰的强度随着 IPC 含量增加逐渐降低,而当 IPC 含量大于 60%时,聚合物在 X-射线图中无结晶峰出现,聚合物为非晶态,表明在分子链中引入部分间苯基结构,破坏了分子链的规整性,使大分子链难以达到结晶所需的有序排列.当 IPC 为 100%时,由于分子链的结构完全相同,分子量具有良好的规整性,聚合物的结晶度较高,在 X-射线图上出现较强的衍射

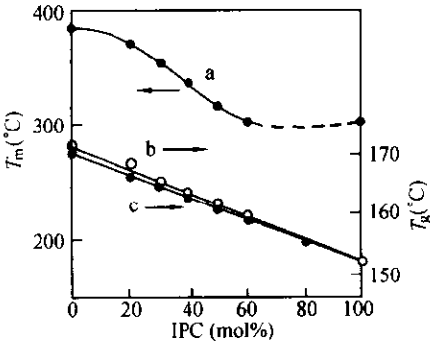


Fig. 1 Correlation between the T_g 、 T_m and mole percent to IPC

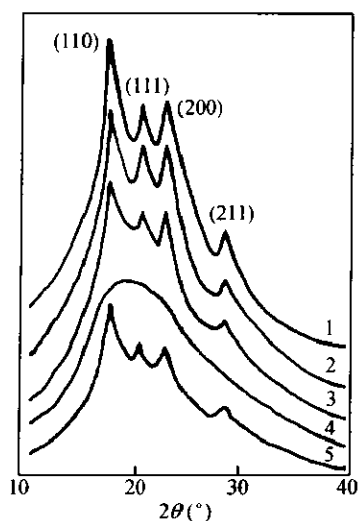


Fig. 2 WAXD spectra of the polymer at 200°C for 20 min IPC(mol) %:

1) 0%; 2) 30%; 3) 60%; 4) 80%; 5) 100%

峰.图2表明,当IPC含量小于60%时,共聚物在 2θ 为 18.62° 、 20.72° 、 23.18° 和 28.95° 出现较明显的结晶衍射峰,而且结晶共聚物在X射线图中各晶面衍射峰的数目和位置与PEKK基本相同^[7],它们皆属于正交晶系.选择PEKEKK(TPC/IPC=70/30)的共聚物按正交晶系Pbcn空间群对其进行最小二乘法拟合计算,求得晶胞参数为 $a = 0.7781\text{nm}$, $b = 0.6022\text{nm}$, $c = 1.012\text{nm}$.

8 聚合物热分解动力学

为了定量描述聚醚酮醚酮的热稳定性,我们以热重法(TG)考察了共聚物(TPC/IPC=70/30)的热分解动力学.假设聚合物的热分解符合无规引发分解模型,以及其最小不挥发聚合度为2,则热分解挥发速率 dc/dt 可简化为: $dc/dt = 2k(c^{\frac{1}{2}} - c)$,对于动态热分解, dc/dt 可写为 $dc/dt = dc/dT \cdot dT/dt$,结合上式,用Doyle近似,有^[8]:

$$\lg[\lg(1 - c^{1/2})^{-1}] = \lg(AE/2.3R\beta) - 2.315 - 0.457E/RT$$

其中, c , k 和 β 分别为转化率、反应速率常数和升温速度 dT/dt .根据不同 β 值下的TG曲线,读出 c 值,以 $\lg\beta$ 对 $1/T$ 作图,则应得到一组平行直线,即Ozawa图^[9],结果见图3.求得聚合物的热分解活化能 E 和频率因子分别为 $240.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $2.63 \times 10^{-13}\text{min}^{-1}$.图3表明PEKEKK在各热分解阶段(转化率)机理相同,均符合无规引发分解模型,只有当失重后期(最高转化率),直线的斜率

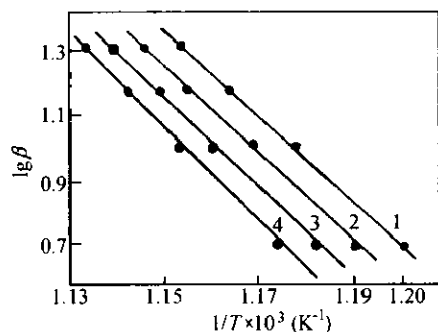


Fig. 3 Plots of $\lg\beta$ versus $1/T$ of PEKEKK for conversions 0.10 (curve 1), 0.15 (2), 0.20 (3) and 0.30 (4)

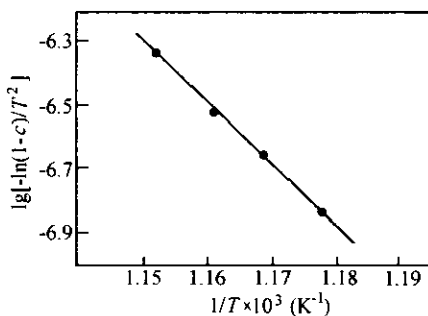


Fig. 4 Plots of $\lg[-\ln(1-c)/T^2]$ versus $1/T$ of PEKEKK at $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$

略有偏高,可能与碳化有关.以Coats-Redfern方法可求得反应级数^[10],即以 $\lg[-\ln(1-c)/T^2]$ 对 $1/T$ 作图,对于一级反应能得到直线.图4是以 $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 为例PEKEKK的Coats-Redfern作图,呈现良好的线性关系,故可确定PEKEKK的热分解为一级反应.

REFERENCES

- 1 Attwood T E, Dawson P C, Freeman J L, Hoy L R J, Rose J B, Staniland P A. Polymer, 1981, 22: 1096 ~ 1103
- 2 Janson V, Heninrich C. WO Pat. 8403891. 1983-01-01
- 3 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):99~102

- 4 Hale W F, Farnham A G, Johnson R N, Clendinning R A. *J Polym Sci, Part A-1, Polym Chem*, 1967, 5(9):2399~2414
- 5 Lin Quan (林权), Wang Yifan (王一凡), Zhang Wanjin (张万金), Wu Zhongwen (吴忠文). *Chem J of Chiense Universities (高等学校化学学报)*, 1996, 17:1965~1976
- 6 Fox T G. *Bull Am Phs Soc*, 1956, 1:123~125
- 7 Ho R M, Cheng S Z D, Hasiao B S, Gardner K H. *Macromolecules*, 1994, 27:2136~2140
- 8 Cheng Jinghong (陈镜泓), Li Chuanru (李传儒). *Chemical Bulletin (化学通报)*, 1980, (1):7~14
- 9 Ozawa T. *Bull Chem Soc Japn*, 1965, 38:1881~1886
- 10 Coats A W, Redfern J R. *Nature (London)*, 1964, 68:201~202

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLY(ARYL ETHER KETONE ETHER KETONE KETONE)CONTAINING META-PHENYL LINKS

SHENG Shouri, CAI Mingzhong, SONG Caisheng

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

Abstract A series of poly(aryl ether ketone ether ketone ketone) containing meta-phenyl link were prepared by low temperature solution polycondensation of 4,4'-diphenoxybenzophenone (DPBP), terephthaloyl chloride (TPC) and isophthaloyl chloride (IPC) in 1,2-dichloroethane and in the presence of $AlCl_3$ and NMP. DSC, TGA and wide-angle X-ray scattering, etc. were used to study the general properties of the polymers. With the increase of IPC content, the T_g and crystallinity decreased, the T_m decreased at first, and then disappeared. But for all meta-linked polymer, T_m appeared once more. And this kind of polymer exhibited good chemical resistance. The structures of crystal polymer have a close resemblance to that of poly(ether ketone ketone). The cell dimensions of copolymer containing 30% IPC were calculated to be $a = 0.7781$ nm, $b = 0.6022$ nm, and $c = 1.012$ nm. The kinetics of thermal degradation of it was also studied by dynamic thermogravimetry in nitrogen. The results calculated from the kinetic models based on random initiation followed by rapid disproportionation and termination were in good agreement with the experimental data. The overall activation energy for degradation was found to be $440.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Key words Poly(aryl ether ketone ether ketone ketone), Meta-phenyl link, Melting point, Crystallinity, Dynamic thermogravimetry