

六苯基取代联苯双酚/氢醌型共聚醚酮的研究*

高 燕 戴 英 蹇锡高** 彭世明 薛俊敏 刘圣军

(大连理工大学高分子材料系 大连 116012)

摘 要 以4,4'-二氟二苯酮和不同比例的六苯基取代联苯双酚/氢醌为单体,在温和条件下经溶液共缩聚合成了新型共聚醚酮.采用 ^{13}C -NMR技术测定共聚物中三种不同连接方式(AKA,DKD,AKD)的平均链段长度(L_A, L_D),共聚物为短嵌段结构.性能测试结果表明,新型共聚醚酮具有良好的溶解性、拉伸强度、较高的耐热性和良好的二氧化碳/氮气和氧气/氮气分离能力.

关键词 共聚醚酮,链结构,缩聚

聚芳醚酮是一类综合性能优异的特种工程塑料,在国内外已有大量报道.其中聚醚醚酮(PEEK)最具代表性,发展迅速.但PEEK易结晶,难溶解,合成条件比较苛刻;由于室温下只溶于浓硫酸,应用受到限制^[1].多苯基取代联苯型聚醚酮是一种合成条件比较温和、玻璃化温度高、可溶解的新型聚醚酮^[2,3],但其机械强度欠佳,且单体的合成步骤较长,成本较高^[3].本文以氢醌和六苯基取代联苯双酚为单体制备的新型共聚醚酮则有可能综合它们的优点,即其合成条件和溶解性优于前者,机械性能和成本优于后者.

共聚单体活性差异的存在将导致聚合物分子链中链接结构的不同,组成相同而链接结构不同的共聚物往往具有不同的物理化学性能.因此,研究这些新型共聚物的序列结构对于进一步了解其结构和性能的关系具有重要意义.

本文合成了不同结构组成的新型共聚醚酮.用 ^{13}C -NMR技术分析了投料比下合成的共聚醚酮的链段组成.对产物的性能进行了测试.

1 实验部分

1.1 原料

4,4'-二氟二苯酮(DFK)、对苯二酚(HQ)均为聚合级.六苯基取代联苯双酚(HPBP)按文献[3]方法制备.环丁酮,减压精馏精制.碳酸钠、碳酸钾、氯苯均为A.R级.

1.2 聚醚酮的合成

在装有搅拌器、导气管、冷凝分水器的100mL三口烧瓶中加入一定比例的DFK、HPBP、

HQ、碳酸钠(比DFK摩尔数过量2%)、少量碳酸钾($K/Na=0.05$)、适量的环丁酮溶剂和环丁酮两倍体积的氯苯.在氮气氛围下加热到140℃成盐脱水,再升温至210℃下聚合,待体系粘度不再明显增加,用氯仿稀释反应液,过滤并沉析在乙醇中.洗涤并干燥得到产物.

1.3 测试

1.3.1 聚合物的特性粘度($[\eta]$) 准确称取0.125g聚合物,溶于环丁酮25mL容量瓶中,在25℃下以乌氏粘度计测定.

1.3.2 ^{13}C -NMR测试 产物在日本JEOL FX-90Q型核磁共振仪上进行测试.以氘代氯仿为溶剂,TMS为内标.谱宽8000Hz.

1.3.3 玻璃化温度(T_g) 在空气氛围中,用Perkin Elmer DSC-II型热分析仪测定,升温速度10℃/min.

1.3.4 热失重 在空气氛围中,用TGS-II型热重分析仪测定,升温速度10℃/min.

1.3.5 拉伸性能 用日本岛津AG-2000型万能材料试验机测定.

1.3.6 透气性能 用日本理化精机株式会社的K-315-N-01型真空法气体透过速率测定仪测定.

2 结果和讨论

2.1 共聚单体活性比较

六苯基取代联苯双酚型聚醚酮具有极佳的溶解性,合成条件温和^[4].我们采用类似的条件(如实验部分所述)改变六苯基双酚与氢醌的比例,合成了一系列六苯基取代联苯双酚/氢醌型共聚醚

* 1998-11-21 收稿,1999-03-30 修稿;国家自然科学基金项目(59473019);** 通讯联系人

酮,反应式如下:

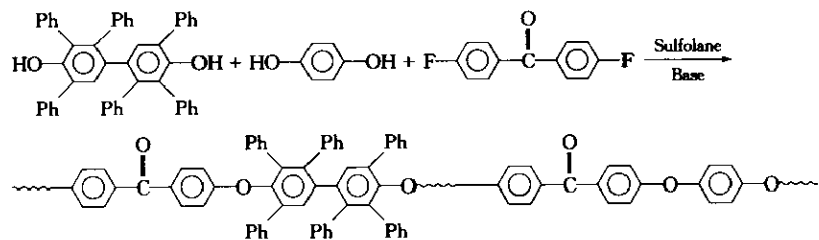


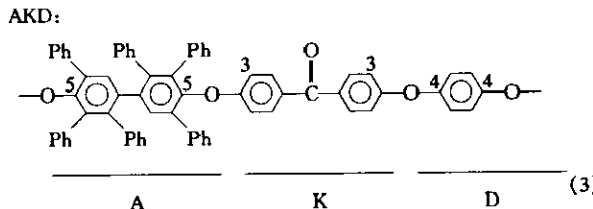
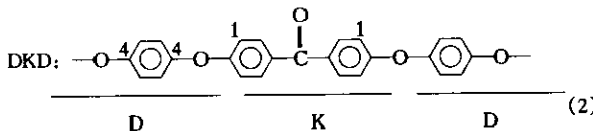
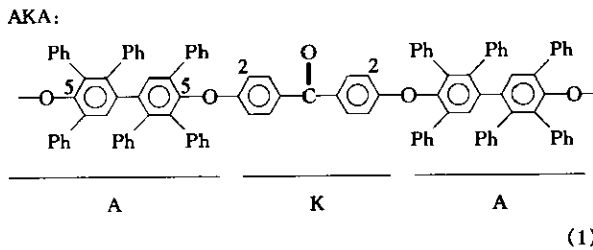
表 1 列出了不同聚合物的特性粘度.

Table 1 $[\eta]$ s of polyetherketones			
HPBP:HQ (mol/mol)	100:0	75:25	50:50
Reaction time (h)	6	4	4
Solid content (%)	37	27	27
$[\eta]$ (dL/g)	0.606	0.635	0.996

由表 1 可见,在 210℃ 合成条件下所合成的聚醚酮均是高分子量的聚合物,且随 HQ 用量的增加,聚合反应速度加快,说明 HQ 的活性高于 HPBP. HPBP 单体中羟基官能团的两个邻位取代苯基阻碍了二氟二苯酮的进攻,从而降低了 HPBP 的反应活性.在共聚反应中,高活性的氢醌单体使反应速度加快,在相对较短的反应时间内得到了高分子量的聚合物.

2.2 共聚醚酮结构分析

六苯基取代联苯双酚和氢醌与二氟酮共聚合成的共聚醚酮可能有以下三种键接方式:



由于不同单体反应活性存在差异,将对分子链段结构产生影响.为了说明分子链段结构的非均一性,我们称 AKA、DKD 为单一三元组,AKD 为杂三元组.分子链中这三种结构单元组分的含

量分别为 C_{AA} 、 C_{DD} 、 C_{AD} . 令 C_A 、 C_D 为长链中共聚单体 A、D 结构的含量.

参照文献[5,6,7]可以用¹³C-NMR 技术按下述公式求出各参数.

$$C_A = C_{AA} + C_{AD}/2; C_D = C_{DD} + C_{AD}/2 \quad (4)$$

$$L_A = 2C_A/C_{AD}; L_D = 2C_D/C_{AD} \quad (5)$$

$$K_m = 1/L_A + 1/L_D \quad (6)$$

L_A 和 L_D 的大小能够衡量—AKAKA—, —DKDKD—的平均嵌段长度; K_m 为微观非均一性系数.

共聚物中由于 AKD(式(3))连接方式的存在,使得该链节上的 C 的化学环境不同于相应的 C 在均聚物中的化学环境,如共聚物¹³C-NMR 化学位移出现在 114.976 的峰(C_3)为 AKD 链节上羰基同位的峰(见式(3)),而在 AKA 和 DKD 连接方式上相应的碳 C_2 和 C_1 (见式(1),(2))化学位移分别为 115.193 和 117.034. 参照文献[5]的计算方法,可知三种环境的碳在 AKD, AKA, DKD 链节上的位置是对应的,因此 C_3 峰的积分值与 C_2 和 C_1 峰积分值之和可以用来衡量 $C_{AD}/(C_{DD} + C_{AA})$ 的比值.同时共聚醚酮中化学位移在 152.194 和 147.860 的 C_4 、 C_5 (见式 3)分别是氢醌和六苯基联苯双酚中位置相对应的、与醚氧键连接的碳,两峰的积分值可以用来计算 C_A/C_D 的值.这样,由式(4)、(5)、(6)求得不同投料比的共聚醚酮的组成,如表 2 所示.

Table 2 Compositions of copolyetherketones at different ratio of feed

	HPBP:HQ	
	75:25	50:50
C_{AA}	0.542	0.352
C_{AD}	0.377	0.336
C_{DD}	0.081	0.312
C_A/C_D	73.1:26.9	52.0:48.0
L_A	3.88	3.10
L_D	1.43	2.86
K_m	0.958	0.673

可见,两种配比共聚物 K_m 均小于 1,所以,分子链段分布趋向于嵌段型. L_A 和 L_D 值均较小,说明两种嵌段长度均很短.

2.3 聚合物的热性能

六苯基双酚和氢醌与二氟酮聚合的热性能如表 3 所示.由表 3 可知共聚物只有一个 T_g ,这和上述讨论中得出的聚合物是短嵌段序列结构是一致的.共聚物的 T_g 介于两种均聚物 T_g 之间,共聚物的 T_g 随共聚物中 HPBP 结构含量增加而升高,当 HPBP/HQ = 50/50 时,共聚物的 T_g 值比 PEEK 的 T_g 值高 82℃.HPBP 含量的增加使 T_g 提高.因此,可以通过调节两种双酚单体的投料比满足不同耐热等级共聚醚酮的需要.共聚物的热失重温度均高于 500℃.两种共聚醚酮均具有很好的耐热性能.

Table 3 Thermal properties of copolyetherketones				
HPBP:HQ (mol/mol)	100:0	75:25	50:50	0:100
$[\eta]$ of polymer(dL/g)	0.606	0.635	0.996	—
T_g (℃)	265	212	190	144
5% Weight loss temperature(℃)	>500	>500	>500	>500

2.4 聚合物的拉伸性能

表 4 列出了聚合物的拉伸性能数据.由表 4 可见,两种共聚醚酮的拉伸强度和断裂伸长率相当于或优于 PEEK 而显著优于多取代联苯型聚醚酮均聚物.拉伸性能测试过程中观测到多取代联苯型聚醚酮均聚物无颈缩现象,为脆性断裂,而两种共聚醚酮均出现颈缩现象,为韧性断裂.氢醌使聚合物分子链中单位链段长度内柔性醚键数量增加,同时降低了取代基的密度,分子链之间空间障碍减小,分子间作用力增加,而且使强迫高弹形变容易发生,改善了聚合物的拉伸性能.另一方面,多取代联苯型聚醚酮部分也破坏了 PEEK 的易结晶性,也是使共聚醚酮拉伸性能得到改善的原因.

Table 4 Tensile properties of copolyetherketones				
HPBP:HQ(mol:mol)	100:0	75:25	50:50	0:100
$[\eta]$ (dL/g)	0.606	0.635	0.996	—
Tensile strength(Mpa)	15.3	103	119	103
Elongation at rapture(%)	5.08	12.2	70.4	30

2.5 聚合物的溶解性能

实验结果表明 HPBP/HQ = 100/0~35/65 范围内均能得到高分子量的聚合物.在 HPBP/HQ = 100/0~50/50 范围内时,高分子量聚合物能够重新溶解于氯仿等多种溶剂.当 HPBP/HQ 为 35/65 时,虽然依然能得到高分子量聚合物,均匀的反应液冷却后再重新加热或聚合物从反应液中沉淀出去再在溶剂中加热,只有部分产物能够重新溶解. HPBP/HQ = 25/75 时,产物的粘度只有 0.122,即该合成条件下,氢醌比例大时不能得到高分子量产物.这是因为 PEEK 结构使分子间容易整齐堆积,得到结晶高聚物.随 HPBP/HQ 比值逐渐减少,共聚物中 DKD 连接方式增加,导致材料的结晶性增加,而溶解性能降低.表 5 列出了白色纤维状聚醚酮产物的溶解性能. PEEK 只能溶于浓硫酸^[1],而共聚醚酮易溶于多种常见有机溶剂,使之具有良好的溶解加工性,在制备复合材料过程中给纤维预浸处理过程带来方便.共聚物良好的溶解性能还使开拓聚醚酮在某些领域的应用成为可能,如用以制备耐高温高效分离膜,应用于多种分离工程.

Solvent	HPBP:HQ (mol/mol)				
	100:0	75:25	50:50	35:65	0:100
Chloroform	++	++	++	+-	-
1,2-Dichloroethane	++	++	++	+-	-
Chlorobenzene	++	++	++	+-	-
Toluene	++	++	++	+-	-
N-Methyl-2-pyrrolidone	+	+	+	+-	-
N,N-Dimethylacetamide	+	+	+	+-	-
Sulfolane	+	+	+	+-	-

+ Soluble on heating; ++ soluble at room temperature; +- partially soluble; - insoluble

2.6 聚合物的气体分离性能

表 6 列出了两种新型共聚醚酮制备的均质膜对氧气和氮气及对二氧化碳和氮气的分离性能.可见,在常温下,HPBP/HQ = 50/50 的共聚物膜的 P_{O_2}/P_{N_2} 为 5.56,相当于商用 PSF 膜 P_{O_2}/P_{N_2} (5.56). HPBP/HQ = 75/25 和 50/50 两种比例共聚物膜的 P_{CO_2}/P_{N_2} 值分别 33 和 34.2,比商用

Table 6 Permeabilities and selectivities of copolyetherketones

HPBP:HQ (mol/mol)		75:25	50:50
Permeability $\times 10^{-10} \text{ cm}^3$ (STP) $\text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$		CO_2	24.6
		O_2	3.60
		N_2	0.746
		$P_{\text{O}_2}/P_{\text{N}_2}$	4.83
Selectivity	25°C	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{N}_2}$	33.0
	60°C	$P_{\text{O}_2}/P_{\text{N}_2}$	3.35
		$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{N}_2}$	16.3
			21.3

PSF膜的 $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{N}_2}$ (28) 值(28) 高 22% 左右. 而在较高的温度下(60°C) 时, HPBP/HQ = 50/50 膜的 $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{N}_2}$ 值为 21.3. 因此, 新型共聚酯酮具有作为膜材料的应用前景.

REFERENCES

- 1 Rose J B, Staniland P A. U S Patent, 1982, 4320224. 1982-03-16
- 2 Wham G K, Hay A S. Polymer Preprint, 1991, 32(1): 389~390
- 3 Gao Yan (高燕). PhD Dissertation, Dalian University of Technology (大连理工大学高分子材料系博士学位论文), 1996
- 4 Gao Yan (高燕), Jian Xigao (姜锡高). Acta Dalian University of Technology Sinica (大连理工大学学报), 1997, 37(5): 547~550
- 5 Yao Li (姚立), Zhu Wenxuan (朱文炫). Polymeric Materials Sciences and Technology (高分子材料科学与工程), 1993, 2: 59~64
- 6 Nanda V S, Jain R K. J Polym Sci, Part A-1, 1967, 5: 2269~2279
- 7 Chujo R, Koyama K, Ando I, Inoue Y. Polym J, 1972, 3(3): 394~397

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COPOLYETHERKETONES DERIVED FROM HEXAPHENYL SUBSTITUTED DIPHENYLBISPHENOL AND HYDROQUINONE

GAO Yan, DAI Ying, JIAN Xigao, PENG Shiming, XUE Junmin, LIU Shengjun
(Department of Polymeric Materials Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

Abstract New copolyetherketones were synthesized from 4,4'-difluorobenzophenone, 2,2',3,3',6,6'-hexaphenyl-4,4'-diphenyl-1,1'-diol and hydroquinone via polycondensation. The technique of ^{13}C -NMR was employed to determine the content of the two bisphenols in the copolyetherketones. The chain structure was characterized by illustrating the average block length (L_A , L_D) in terms of the portion of different triads (AKA, DKD, AKD). The synthesized copolyetherketones have the properties of excellent solubility, high heat-resistance, good tensile strength and good selectivity for gas permeability.

Key words Copolyetherketone, Chain structure, Polycodensation