

· 研究简报 ·

新型间位聚醚酮醚酮酮的合成与结晶*

邱兆斌¹ 陈庆勇¹ 盛寿日² 宋才生² 莫志深^{1**}

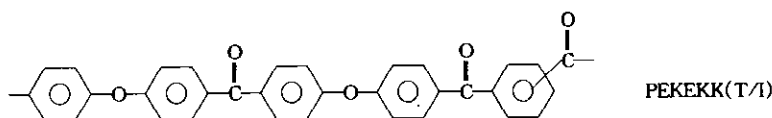
(¹中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室 长春 130022)

(²江西师范大学化学系 南昌 330027)

关键词 聚芳醚酮, 合成, 结晶, 多晶型

聚醚醚酮(PEEK)自八十年代初由英国 ICI 公司开发并工业化以来, 由于其优异的性能已在机械、航天等领域得到广泛应用. 但 PEEK 的 T_g 只有 143℃, 影响了使用范围. 因此其它聚芳醚酮类聚合物相继被开发出来. 但这些聚芳醚酮的主链结构大都为全对位连接, 使其熔点较高以至加工难度增大. 因此, 高 T_g 和低 T_m 的聚芳醚酮的合成

是一项很有意义的工作. 如果在聚合物的主链结构中引入间位结构, 则可在对 T_g 影响较小的情况下降低熔点来改善加工条件^[1,2]. 新型间位聚醚酮醚酮酮(PEKEKK(T/I))也是其中一种. 本文主要研究 PEKEKK(T/I)的合成、基本物性与结晶. PEKEKK(T/I)具有如下的化学重复单元:



1 试剂

所用试剂皆为国产分析纯试剂.

2 样品的合成与制备

单体 4,4'-双(对苯氧基)二苯酮按文献[3]方法合成. 以无水三氯化铝为催化剂, 将自制单体 4,4'-双(对苯氧基)二苯酮(0.1mol)与对苯二甲酰氯(0.05mol)和间苯二甲酰氯(0.05mol)溶于 1,2-二氯乙烷溶剂中, 室温反应 20h, 过滤, 甲醇洗, 烘干得近白色聚合物粉末料^[4]. 将粉末样品在油压机上熔融后快速投入冰水中淬火得非晶态样品, 或将熔融样品缓慢降温至室温得熔体结晶样品(降温速率约为 2℃/min). 将非晶态样品分成若干部分, 一些置于已预热至 180~320℃的热台上保持 1h 进行冷结晶, 另一些样品置于二氯甲烷溶剂中进行溶剂诱变结晶.

3 测试

配制 0.001g/mL 的聚合物/浓硫酸溶液, 用乌氏粘度计, 于 25℃ 恒温槽中, 测其对数比浓粘度. 本文样品 η_{inh} 为 0.92dL/g. DSC 分析采用 Perkin-Elmer 的 DSC-7 型示差扫描量热仪, 氮气保护, 升/降温速率为 10℃/min. TGA 分析在 Perkin-Elmer

的 TG-7 型热分析仪上进行, 氮气保护, 升温速率 10℃/min. IR 分析在 Nicolet-5DX 光谱仪上进行, KBr 压片. WAXD 分析在 Rigaku D/MAX-II B 型 X 射线衍射仪上进行, 石墨单色品, $\text{CuK}\alpha_1$ 辐射, 工作电压 40kV, 电流 20mA. 以 2℃/min 扫描速率在 5~45° 范围内连续扫描记录衍射曲线.

4 IR

PEKEKK(T/I)的红外谱图中, 1652 cm^{-1} 处为芳酮羰基的特征吸收峰, 1238 cm^{-1} 处为醚键的特征吸收峰, 含间位结构的特征吸收峰出现在 872 cm^{-1} 处.

5 热性能

PEKEKK(T/I)的热性能由 DSC 和 TGA 测得. 从 PEKEKK(T/I)非晶态样品的 DSC 图可知其玻璃化转变温度 T_g 为 152℃, 熔点 T_m 为 331℃, 于 212℃ 出现一冷结晶峰. 当 PEKEKK(T/I)从熔点以上以 10℃/min 降温时于 255℃ 出现一结晶峰(图 1). 同 PEEK 相比, PEKEKK(T/I)的熔点 T_m 与 PEEK 的相近(PEEK 的 T_m 为 334℃), 而玻璃化转变温度 T_g 却提高了近 10℃(PEEK 的 T_g 为 143℃), 从而实现了高 T_g 和低 T_m 来改善加工

* 1999-09-17 收稿, 2000-03-07 修稿; ** 通讯联系人

条件和扩大使用范围的目的,从 PEKEKK(T/I)的热失重测试曲线知其热分解温度 T_d (失重 5%)为 545℃,表明其保持着高耐热能力。

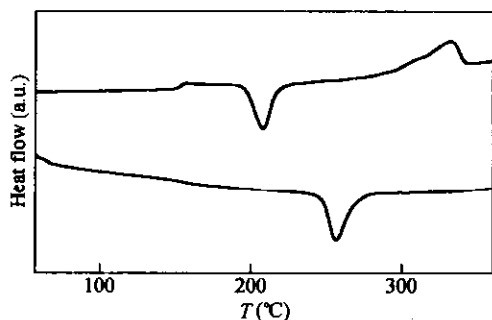


Fig. 1 Thermal analysis of amorphous PEKEKK(T/I)

6 结晶

同其它聚芳醚酮类聚合物一样,PEKEKK(T/I)也是半晶性结晶聚合物.本文考察了其在不同结晶条件下的结晶行为,包括熔体结晶(Melt crystallization)、冷结晶(Cold crystallization)和溶剂诱变结晶(Solvent-induced crystallization).PEKEKK(T/I)熔体结晶的 WAXD 图同全对位连接的 PAEKs 的 WAXD 很相似,在 18.39°、20.38°、22.69°和 28.51°处有四个强的衍射峰,分别对应于 Form I 的 110,111,200 和 211 衍射峰(正交晶系, $a = 0.778\text{nm}$, $b = 0.612\text{nm}$ 和 $c = 1.013\text{nm}$)(图 2).图 3 为 PEKEKK(T/I)溶剂诱变结晶样品的 WAXD 图,其在 $2\theta = 15.62^\circ$ 处出现了与熔体结晶完全不同的衍射峰,可见产生了一种新的晶型 Form II^[5-6],参照文献[7~9],其晶胞参数归属为正交晶系, $a = 0.417\text{nm}$, $b = 1.134\text{nm}$ 和 $c = 1.013\text{nm}$.将 PEKEKK(T/I)的非晶态样品选择 $T_g \sim T_m$ 之间的几个温度,进行恒温处理得到冷结晶样品(图 4).从图 4 可以看出,在每个结晶温度完成结晶样品的 WAXD 图中都有几个强的衍射峰,它们是与熔体结晶相似的 Form I 的衍射峰.而在 180~240℃进行冷结晶的样品的 WAXD 图中又出现了与溶剂诱变结晶相似的 Form II 结晶衍射峰.由此可见,冷结晶处理样品既得到 Form I 又得到 Form II 的结晶衍射峰.其中,Form I 占主导地位.那么为什么 260~320℃之间的这几个温度结晶样品没有出现 Form II 呢?这是因为 Form II 的形

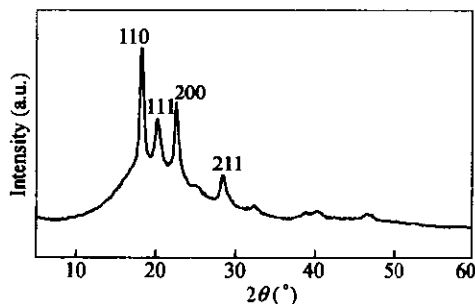


Fig. 2 WAXD pattern of PEKEKK(T/I) via melt crystallization

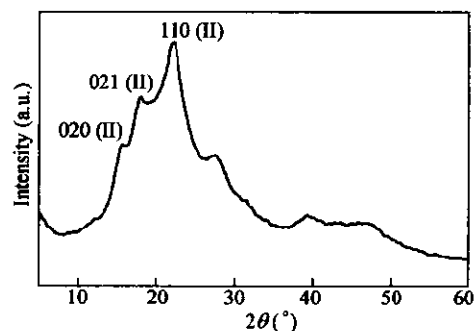


Fig. 3 WAXD pattern of PEKEKK(T/I) via solvent-induced crystallization

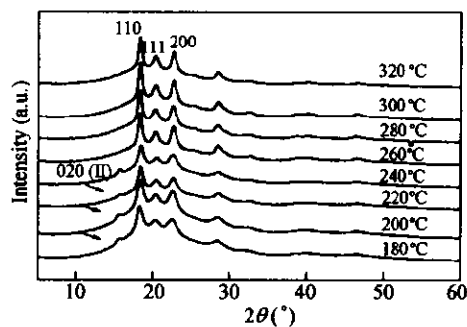


Fig. 4 WAXD pattern of PEKEKK(T/I) via cold crystallization

成与结晶条件密切相关.一般来说,Form II 在快的成核结晶条件下易出现,即溶剂诱变结晶或高过冷度的冷结晶^[6].PEKEKK(T/I)的 T_g 是 152℃,因此越接近这一温度越容易出现 Form II;相反,越接近 T_m 越容易出现 Form I.

致谢 感谢吉林工业大学 99 届毕业生韩来新为本文所做的工作。

REFERENCES

- 1 Liu Tianxi, Mo Zhishen, Zhang Hongfang. *J Appl Polym Sci*, 1998, 67: 815~821
- 2 Qiu Zhaobin(邱兆斌), Mo Zhishen(莫志深), Zhang Hongfang(张宏放), Sheng Shouni(盛寿日), Song Caisheng(宋才生). *Chin J Appl Chem(应用化学)*, 1999, 16(5): 109~110
- 3 Zolotukhin M G, Dosieret M, Fougnes C, Villers D, Gileva N G, Fatykhov A A. *Polymer*, 1995, 36: 3575~3583
- 4 Zolotukhin M G, Rueda D R, Calleja F J B, Bruix M, Cagiao M E. *Macromol Chem Phys*, 1996, 198: 1131~1146
- 5 Gardner K H, Hasiao B S, Matheson R R, Wood B A. *Polymer*, 1992, 33: 2483~2495
- 6 Gardner K H, Hasiao B S, Faron K L. *Polymer*, 1994, 35: 2290~2295
- 7 Ho R M, Cheng S Z D, Hasiao B S, Gardner K H. *Macromolecules*, 1995, 28: 1938~1945
- 8 Ho R M, Cheng S Z D, Hasiao B S, Gardner K H. *Macromolecules*, 1994, 27: 2136~2140
- 9 Cheng S Z D, Ho R M, Hasiao B S, Gardner K H. *Macromol Chem Phys*, 1996, 197: 185~213

**SYNTHESIS AND CRYSTALLIZATION OF A NOVEL POLY (ETHER KETONE
ETHER KETONE KETONE) CONTAINING META-PHENYLENE
LINKAGE: PEKEKK(T/I)**

QIU Zhaobin¹, CHEN Qingyong¹, SHENG Shouni², SONG Caisheng², MO Zhishen¹

(¹ *Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022*)

(² *Department of Chemistry, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027*)

Abstract Poly(ether ketone ether ketone ketone) containing meta-phenylene linkage (PEKEKK(T/I)) was synthesized by electrophilic Friedel-Crafts acylation condensation of 1,4-diphenoxybenzophenone with terephthaloyl chloride (T) and isophthaloyl chloride (I) with a T/I ratio of 1 and characterized by IR, DSC, TGA and WAXD. PEKEKK(T/I) has two different crystal structures: a conventional Form I structure, the same as that observed in PEEK and PEK, which is usually developed from melt crystallization, and a new Form II structure which can be developed from cold crystallization or solvent induced crystallization (by exposing the glassy sample to methylene chloride).

Key words Poly(aryl ether ketone), Synthesis, Crystallization, Polymorphism