

含亚环己基荷电聚醚醚酮的合成表征与性能*

刘盛洲 王 峰 陈天禄**

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 以3,3'-二磺酸钠基-4,4'-二氟二苯酮和4,4'-二氟二苯酮与4,4'-亚环己基双酚进行亲核共缩聚,合成了磺化度从0.4~2.0的一系列含亚环己基的荷电聚醚醚酮.聚合物除保持了荷电聚醚醚酮良好的热稳定性和机械性能外,还具有好的耐水性.聚合物的DSC和广角X射线衍射数据表明:上述磺化度聚合物均呈无定型聚集态结构.比较了聚合物与双酚A系列荷电聚醚醚酮的性能差异,讨论了聚合物的溶解特点.

关键词 荷电聚醚醚酮,共聚物,合成,4,4'-亚环己基双酚

具有优异的耐热性、力学性能和耐化学腐蚀性的聚芳醚酮与聚芳醚砜为制备性能优异的离子交换膜和气体除湿膜提供了基础材料.但是只有分子链中引入功能性基团后,如磺酸基或季胺盐基,它才能成为一种离子交换膜材料.在以往的报道中多采用高分子改性反应制备磺化聚合物,常用的磺化试剂如浓硫酸^[1]、氯磺酸^[2]、三氧化硫^[3]或三氧化硫与三乙基磷的络合物^[4].但这些方法均存在改性反应中聚合物的交联与降解,磺化度难于控制,而且磺化度最高只能达到1.0等不足^[2,5].由磺化单体出发制备含磺酸钠侧基的荷电聚醚醚酮(磺)克服了由后磺化改性引起的聚合物的交联与降解,并且易于控制聚合物的磺化度.日本学者 Ueda 等首先用带有磺酸钠侧基的4,4'-二氟二苯砜与双酚A聚合,直接制备了含磺酸钠侧基的磺化度为0.8的荷电聚醚醚酮^[6].我们曾经分别报道了由磺化双酚单体和磺化二氟二苯酮缩聚得到的荷电聚醚醚酮当产物磺化度高于1.2时,在水中会产生严重溶胀甚至溶解于水中,因而限制了其在高性能的气体除湿膜,电渗析和抗浓差极化纳滤膜材料等方面的应用.本文叙述了以4,4'-亚环己基双酚与磺化二氟二苯酮和二氟二苯酮进行亲核缩聚,分别得到磺化度为0.4~2.0的含亚环己基的荷电聚醚醚酮.聚合产物除保持了良好的热稳定性和机械性能外,还具有很好的耐水性,其中磺化度为1.6的聚合产物在水中只有轻微的溶胀,因而可望作为高性能的气

体除湿膜,电渗析和抗浓差极化的纳滤膜等膜材料.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

4,4'-二氟二苯酮和4,4'-亚环己基双酚购于Aldrich 化学试剂公司并直接使用;3,3'-二磺酸钠基-4,4'-二氟二苯酮由4,4'-二氟二苯酮在发烟硫酸中磺化制得^[7];二甲基亚砜,二甲基甲酰胺和甲苯经蒸馏后,放入0.4nm分子筛保存;无水碳酸钾使用前在150℃下烘10h;其它试剂未经处理直接使用.

ELEMENTAL ANALYZER MOD-1106 元素分析仪;Bio-RAD(FTS-7)付立叶变换红外光谱;D/Max-IIIB型X射线衍射仪;Perkin-Elmer 7 Series 热分析仪,升温速度10K/min;Perkin-Elmer DSC-7型示差扫描量热仪,升温速度10K/min.

1.2 荷电聚醚醚酮的合成

向装有 Dean-Stark 分水器和通氮管的100 mL三口瓶中加入4,4'-亚环己基双酚(10mmol),4,4'-二氟二苯酮+3,3'-二磺酸钠基-4,4'-二氟二苯酮(10mmol)和碳酸钾(11mmol,1.52 g),加入20mL二甲基亚砜和13mL甲苯,反应混合物在150℃下搅拌4h进行脱水.然后温度慢慢升到175℃,2h后,向其中加入适量的二甲基亚砜以稀释粘稠的溶液,维持175℃继续反应4h.产物冷却后用适量的二甲基甲酰胺稀释后倒入500mL甲醇中析出沉淀,过滤,用水和甲醇洗涤产物以除去

* 2000-04-20 收稿,2000-07-25 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号29774032);** 通讯联系人

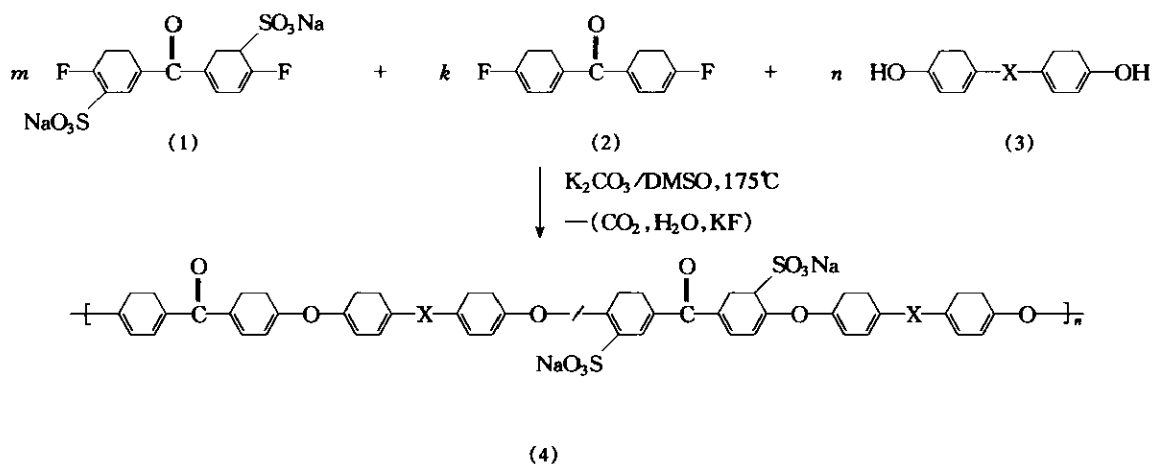
其中的无机盐和溶剂,过滤,于真空烘箱中 100℃ 下干燥 24h.

2 结果与讨论

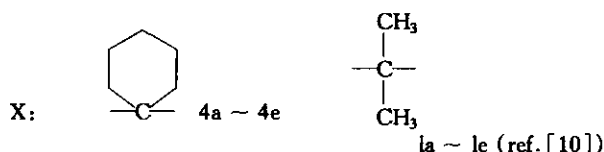
2.1 荷电聚醚醚酮的合成与表征

由亲核缩聚反应制备聚芳醚酮和聚芳醚磺通常采用环丁砜和二苯砜等高沸点溶剂,磺化聚醚醚酮产物在上述溶剂中溶解性很差,得不到高分子量的磺化聚合物,因而我们采用了沸点相对较

低,但对不同磺化度的聚合物均具有良好溶解性的二甲基亚砜(DMSO)作为共聚合反应的溶剂,在 K_2CO_3 的催化作用下进行共聚合反应(Scheme 1). Ding^[11] 和 Martinez^[12] 等曾报道了以 $CS_2CO_3/CaCO_3$ 和 $CS_2CO_3/Mg(OH)_2$ 作为催化剂制备聚醚醚酮并得到了高分子量的产物,但在本实验中用上述催化剂体系却未得到高分子量的聚合产物.



Scheme 1



通过使用不同配比的单体(1)和单体(2)与 4,4'-亚环己基双酚进行亲核共聚,可以得到不同磺化度的荷电聚醚醚酮. 聚合反应及产物的分析数据见表 1. 除磺化度为 0.4 的 4a 外,各磺化度聚合物的比浓粘度都在 0.7 以上,表明该反应得到了高分子量的产物. 所有聚合物的产率都大于 92%.

Table 1 Synthesis of poly(ether ether ketone)s

Polymer	4a	4b	4c	4d	4e
m/k (in Scheme 1)	20/80	40/60	60/40	80/20	100/0
Degree of sulfonation ^a	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0
η_{sp}/c (dL/g)	0.41	0.71	0.90	1.32	0.98

^a Degree of sulfonation: number of sodium sulfonate groups per repeating unit;

^b Measured at a concentration of 5 g/L in DMF at $25 \pm 0.1^\circ C$

众所周知,IR 是表征化学基团的强有力的手

段之一. 磺酸钠基团的引入可由聚合物的红外谱图得到证实. 图 1 为磺化度为 2.0 的聚合物 4e 即 4,4'-亚环己基双酚与 3,3'-二磺酸钠基-4,4'-二氟二苯酮二元均聚产物的红外谱图.

图中 1028 cm^{-1} , 1252 cm^{-1} 和 1084 cm^{-1} 处的吸收峰分别是磺酸钠基团中 $O=S=O$ 的非对

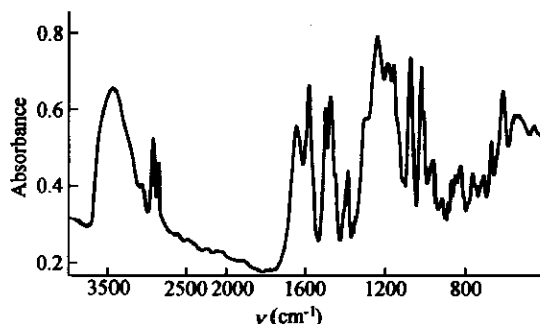


Fig. 1 IR Spectrum of 4e

称和对称伸缩振动峰, 710 cm^{-1} 处为磺酸钠基团中 S—O 的伸缩振动峰. 谱图中在 $1140\sim 1110\text{ cm}^{-1}$ 范围内没有出现 S=O 的特征吸收峰, 表明在聚合反应过程中没有发生可观测到的交联副反应.

聚合产物 4e 的 C, H, S 元素分析结果如下: C (实验值 53.55, 计算值 53.53), H (实验值 3.77, 计算值 3.72), S (实验值 9.77, 计算值 9.85). 可以看到, 实验结果和计算值非常接近.

聚合物的 DSC 曲线(图 2)和广角 X 射线衍射(WAXD)谱图(图 3 和图 4)表明了磺化聚合物的无定型聚集态结构本质.

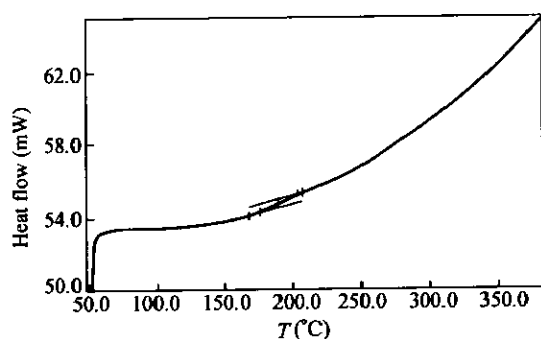


Fig. 2 DSC diagram of 4a

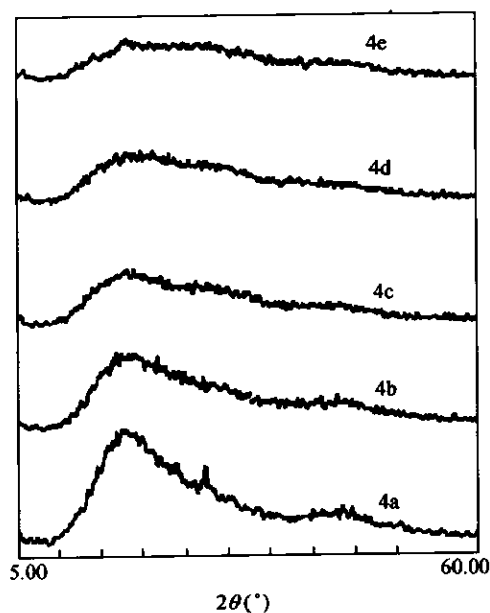


Fig. 3 WAXD patterns of 4a~4e

由图可以看到, 二者在 2θ 角为 18° 处都有一个弥散衍射峰, 说明聚合物体系存在一定程度的长程有序结构, 随着磺酸钠基团含量的增加, 此衍

射峰强度逐渐降低, 说明聚合物体系分子链排列更加无序. 这是因为磺酸钠基团体积大, 不利于聚合物分子整齐排列, 从而其含量的增加导致聚合物分子链有序性下降. 由图 3 和图 4 对比可知, 在相同的磺化度下, 4,4'-亚环己基双酚系列的荷电聚合物体系的分子链排列比双酚 A 系列荷电聚合物更加无序.

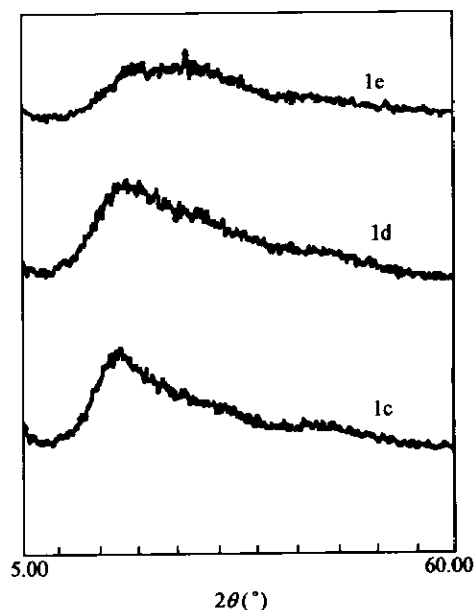


Fig. 4 WAXD patterns of 1c, 1d and 1e

2.2 聚合物的热稳定性

表 2 为聚合物的热性能数据.

两种聚合物在磺化度高于 0.8 后在 $100\sim 380^\circ\text{C}$ 区间未能观测到玻璃化转变温度 (T_g), 这主要是因为随着磺酸钠基团含量的增加, 聚合物分子链间相互作用力增强, 导致 T_g 升高超过聚合物的起始分解温度所致. 聚合物 4a~4e 在空气和氮气中的 10% 热失重温度均高于 388°C , 说明聚合物具有良好的热稳定性. 与对应的双酚 A 系列的聚合物 1a~1e 相比, 其在空气和氮气中的 10% 热失重温度略低, 表明亚环己基的引入对聚合物的热稳定性稍有影响. 两种荷电聚醚醚酮在空气和氮气中的 10% 热失重温度都随磺化度的升高而降低, 这是由于磺酸钠基团的分解温度低于聚合物分子链的降解温度所致. 其它磺化聚醚醚酮也有类似的规律^[13,14].

与聚合物 4a 的 DSC 曲线(图 2)类似, 所有聚合物的 DSC 曲线中都没有观察到交联等副反应而产生的热效应.

Table 2 Thermal stability of poly(ether ether ketone)s

Polymer ^a	4a	4b	4c	4d	4e	1a	1b	1c	1d	1e
T _g (°C) ^b	190	Nd ^d	Nd	Nd	Nd	177	Nd	Nd	Nd	Nd
T ₁₀ (°C) ^c (in air)	421	413	405	397	388	464	438	428	422	417
T ₁₀ (°C)(in N ₂)	437	428	411	404	399	483	454	446	438	430

^a Data are cited from ref. [10];
^b Determined in nitrogen atmosphere;
^c 10% Weight loss temperature;
^d Not detected

Table 3 Solubility of Poly(ether ether ketone)s^a

Solvent	Poly(ether ether ketone)s					Poly(ether ether ketone)s				
	4a	4b	4c	4d	4e	1a	1b	1c	1d	1e
N, N-Dimethylformamide	+	+	+	+	+	++	++	++	++	+
Dimethyl sulfoxide	+	+	+	+	+	++	++	++	++	+
Chloroform	SW	—	—	—	—	SW	—	—	—	—
Water	—	—	—	SW	+	—	SW	SW	+	++
Methanol	—	—	—	—	—	—	—	—	SW	SW
Water-methanol(1:1)	—	—	+	+	+	—	—	+	++	++

^a Solubility: (+)soluble on heating, (++)soluble at room temperature, (SW)swollen, (—)insoluble

2.3 聚合物的溶解性

表 3 为聚合物在几种常用极性溶剂中的溶解性.

在通常情况下,这类聚合物随着磺化单体含量的增加,聚合物在水中的溶解性能增强.这是由于磺酸钠基团为强给电子基团,与强亲电子性溶剂水之间存在着溶剂化作用.聚合物中磺酸钠的含量越高,溶剂化作用越强,越有利于聚合物在水中的溶解.因而随着磺化度的增加,聚合物在水中的溶解性逐渐增强.双酚 A 系列荷电聚醚醚酮在磺化度高于 1.2 时,在水中会严重溶胀甚至溶解于水中,因而限制了其在富水环境中如作为气体除湿膜、电渗析膜以及燃料电池固体电解质隔膜材料等方面的应用.亚环己基的引入在保持了聚合物在 DMSO 和 DMF 中良好的溶解性的同时,大大提高了其耐水性.磺化度为 2.0 的产物 4e 在

加热条件下溶于水,磺化度为 1.6 的聚合物 4d 在水中只有轻微溶胀,磺化度小于 1.6 的聚合物都不溶于水,因而在性能优异的气体除湿、电渗析和抗浓差极化的纳滤膜的膜材料方面具有潜在的应用前景.

聚合物 4c,4d 和 1c 都不溶于水和甲醇,但却能够溶于水和甲醇的 1:1(体积)混合溶剂中.根据高分子溶液理论,高聚物在溶剂中的溶解除遵循极性相近原则和结构相近原则外,还遵循溶度参数相近原则,即在多数情况下,高聚物与溶剂之间的溶度参数差值小于 1.3~1.8 时就可以相互溶解.由于二甲基甲酰胺(DMF)为强给电子性极性溶剂,与聚合物之间不存在溶剂化效应,也没有氢键作用,因而可由 DMF 的溶度参数 δ_{DMF} 估算聚合物溶度参数 δ_p 的大致范围为 $\delta_{DMF} - 1.8 \leq \delta_p \leq \delta_{DMF} + 1.8$,即 10.4~13.9 之间(见表 4).

Table 4 Solubility parameters of some solvents and polymers

System	DMF	H ₂ O	CH ₃ OH	H ₂ O-CH ₃ OH(1:1 V/V)	Polymers
Solubility	δ_{DMF}	δ_{H_2O}	δ_{CH_3OH}	δ_{mix}	δ_p
Parameter(J ^{1/2} /cm ^{3/2})	24.7	47.6	29.6	38.6	20.5~28.4

甲醇和水的溶度参数 δ_{CH_3OH} 和 δ_{H_2O} 分别为 14.5 和 23.3,根据混合溶剂溶度参数计算公式:

$$\delta_{混} = \sum V_i \delta_i = \delta_1 V_1 + \delta_2 V_2 \quad (1)$$

计算可得甲醇和水的 1:1(体积)混合溶剂的溶度参数为 18.9(表 4),与估计的聚合物的溶度参数的最小差值为 5.0,远远大于 1.8,说明聚合物在

水和甲醇 1:1 混合溶剂中的溶解并不遵循聚合物常规的溶解性规律. 据认为当聚合物中含有极性较强的基团时, 混合溶剂中极性较强的一种先与分子链溶剂化, 然后极性较弱的分子分布在它的

周围, 后者起了减弱极性的作用, 从而有利于聚合物分子链的拆散, 即有利于溶解. 对于本系列荷电聚合物在混合溶剂中的溶解本质我们将作深入的研究, 并将作出专门的报道.

REFERENCES

- 1 Jin X, Bishop T, Ellis S, Karasz E. *Br Polym J*, 1985, 17: 4~10
- 2 Litter I, Marvel S. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1985, 23: 2205~2223
- 3 Noshay A, Robeson M. *J Appl Polym Sci*, 1976, 20: 1885~1903
- 4 Bailly C, Williams J, Karasz E, MacKnight J. *Polymer*, 1987, 28: 1009~1016
- 5 Bishop T, Karasz E, Russo S. *Macromolecules*, 1985, 18: 86~93
- 6 Ueda M, Toyota H, Ouchi T. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1993, 31: 853~858
- 7 Wang F, Chen T, Xu J. *Macromol Rapid Commun*, 1998, 19: 135~137
- 8 Wang F, Chen T, Xu J. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1998, 199: 1421~1426
- 9 Wang F, Chen T, Xu J. *Polymer*, 1999, 40: 795~799
- 10 Liu Shengzhou (刘盛洲), Wang Feng (王峰), Chen Tianlu (陈天禄), *Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2001, 22(3): 494~499
- 11 Ding Y, Hay S. *Macromolecules*, 1998, 31: 2690~2692
- 12 Martinez A, Hay S. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1997, 35: 2015~2033
- 13 Jia L, Xu X, Zhang H, Xu J. *J Appl Polym Chem*, 1996, 60: 1231~1237
- 14 Hird B, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1992, 25: 6466~6474

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL SODIUM SULFONATE-FUNCTIONALIZED POLY(ETHER ETHER KETONE)S CONTAINING CYCLOHEXYL SIDE GROUPS

LIU Shengzhou, WANG Feng, CHEN Tianlu

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract Novel water insoluble sodium sulfonate-functionalized poly(ether ether ketone)s containing cyclohexylidene in the main chain with degree of sulfonation up to 2.0 were synthesized from nucleophilic polycondensation of 5, 5'-carbonylbis (2-fluorobenzenesulfonate), 4, 4'-difluorobenzophenone and 4, 4'-cyclohexylidenebisphenol. The polymers showed excellent thermal stability and good water resistance as well. The DSC diagrams and WAXD patterns indicated an amorphous morphological structure of these polymers. A comparison of some properties between these copolymers and polymers derived from bisphenol A was given.

Key words Poly(ether ether ketone)s, Copolymerization, Sulfonation, 4,4'-Cyclohexylidenebisphenol