

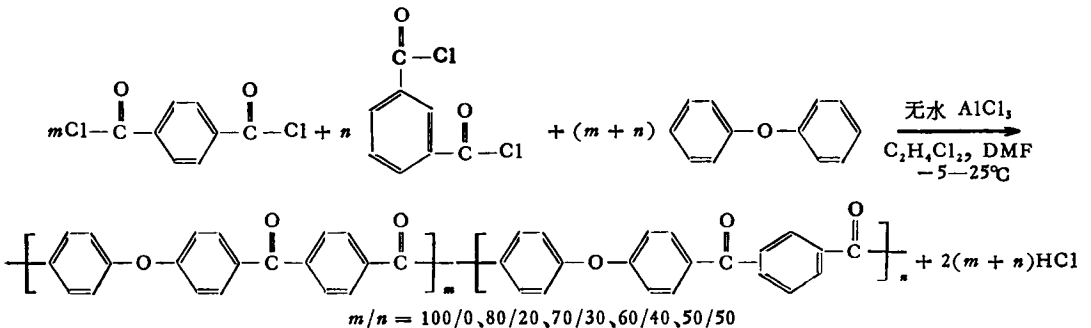
· 研究简报 ·

低温溶液缩聚合成聚芳醚酮酮的研究*

宋才生 蔡明中 周丽云
(江西师范大学化学系 南昌 330027)

关键词 低温溶液缩聚,付-克酰化反应,聚芳醚酮酮,二苯醚

聚芳醚酮酮 (PEKK) 是一种新型的热塑性耐热高分子材料, 具有优异的机械力学性能, 耐溶剂抗化学腐蚀性能, 抗辐射和阻燃性等, 特别适合作高性能复合材料的树脂基和超级工程塑料^[1]. 制备 PEKK 一般采用亲电取代路线, 但目前已报道的有关 PEKK 的合成大多采用的是沉淀聚合体系^[2-6], 即以 1,2-二氯乙烷为溶剂, AlCl₃ 为催化剂, 将芳二酰氯与芳醚通过付-克酰化反应进行缩聚, 由于 PEKK 在一般溶剂中难溶解, 往往在聚合过程中析出, 沉积在反应器壁上, 分子链不再增长, 这样不仅得不到高分子量的产物, 而且产物分离提纯也相当困难. Marks^[7] 曾采用 HF/BF₃ 为溶剂催化剂体系, 通过溶液缩聚虽可制得高分子量的 PEKK, 但 HF 的强腐蚀性和低沸点使聚合条件及设备要求都很高. 1983 年, Janson^[8] 等首次报道 AlCl₃ 和路易斯碱的络合物可以溶解聚合物和 AlCl₃ 的络合物, 并可有效地抑制支化、交联副反应的发生. 他们以 AlCl₃ 为催化剂, 二氯甲烷为溶剂, 在路易斯碱的存在下, 通过低温溶液缩聚合成了一系列线型高分子量的聚芳醚酮, 且树脂易分离提纯. 本文以 AlCl₃ 作为催化剂, 1,2-二氯乙烷为溶剂, 在 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 存在下, 将对苯二甲酰氯 (TPC), 间苯二甲酰氯 (IPC) 与二苯醚 (DPE) 进行低温溶液共缩聚反应, 制得了线型高分子量的 PEKK, 其 η_{inh} 大于 0.70, 用 IR、X-ray、DSC 及 TG 等对共聚物进行了表征. 缩聚反应按下式进行:



与文献[5]所采用的沉淀聚合体系相比, 本文所采用的低温溶液聚合体系具有支化、交联副反应程度低, 产物分子量高, 产物的分离和提纯更为方便, 并可进行连续聚合的特点. 因此该聚合工艺更易实现工业化.

1 共聚物的合成

* 1992-11-12 收稿;国家自然科学基金资助项目;曾在 1992 年长春高分子学术年会上宣读

在装有电动搅拌器, 氮气导入管的 500ml 三口反应瓶中, 依次加入 1, 2-二氯乙烷 150ml, 二苯醚 0.08mol, 芳二酰氯 0.08mol, DMF 15ml, 搅拌, -5°C 冷却 10 分钟。将 56g 无水三氯化铝分批加入反应瓶中, 10 分钟加完, 溶液呈鲜红色, 放出的气体导入稀碱吸收器。一小时后移去冰盐浴, 让其室温 25°C 再反应 8 小时, 得红色粘稠状的聚合物。将聚合物转移到 400ml 5% 盐酸中捣碎, 过滤, 胶磨, 水洗至中性, 在甲醇中聚合物回流 1 小时, 甲醇洗涤, 过滤, 真空干燥至恒重, 得白色粉末状树脂, 收率大于 96%。

共聚物表征所用仪器和条件如下:

IR: 5DX-FTIR, KBr 压片

X-ray: 日本理学电机 DMAX-III A 型 X-射线衍射仪, CuK α 为发射源, 40kV, 30mA, 狭缝 $D = 1^{\circ}$ 。

DSC: DELTA SERIES DSC-7 型测定, 升温速率为 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

TG: PERKIN-ELMER 7 Series Thermal Analysis System, 升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$., (N_2)。

η_{inh} : 配成 0.5% 的 PEKK 浓硫酸溶液, 用乌氏粘度计于 30°C 测定, $\eta_{\text{inh}} = \frac{\ln t_1/t_0}{C}$ 。

2 单体浓度及摩尔比对共聚物粘度的影响

改变单体浓度和摩尔比对共聚物粘度均有较大的影响, 实验结果分别见图 1 及图 2。当单体的浓度为 0.38—0.45M 及单体的摩尔比控制在 1:1 左右时可得到高分子量的共聚物。从图 2 还可看到, 用过量 1—1.5% DPE 来封端, 以提高共聚物的热稳定性, 其共聚物的粘度仍在 0.60 以上, 而据文献[8]报道 $\eta_{\text{inh}} > 0.60$ 就属于高分子量的聚合物。

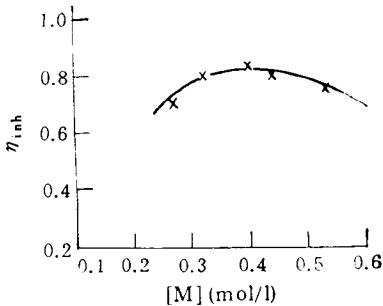


Fig. 1 The effect of $[M]$ on η_{inh} TPC/IPC = 80/20 DMF/DPE = 2.2 (mol/mol)

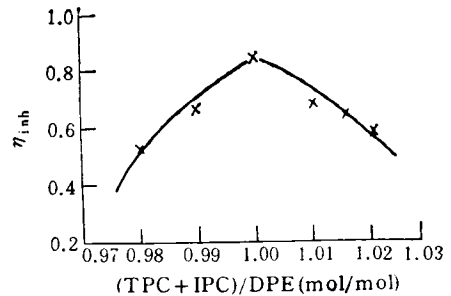


Fig. 2 The effect of mole ratios of monomers on η_{inh} TPC/IPC = 80/20 DMF/DPE = 2.4 (mol/mol)

3 催化剂用量及路易斯碱 (DMF) 用量对共聚物 η_{inh} 的影响

在我们所采用的溶液聚合体系中, 每摩尔酰氯需要两摩尔 AlCl_3 与之形成络合物, 每摩尔路易斯碱 (DMF) 也需要一摩尔 AlCl_3 与之形成 1:1 的络合物, 再加上催化所需 AlCl_3 的量, 因此, AlCl_3 的用量较大。我们考察了催化所需 AlCl_3 的用量对共聚物 η_{inh} 的影响, 实验结果见图 3。当每摩尔单体所需催化剂 AlCl_3 的用量控制在 0.8—1mol 范围之内时, 可获得高分子量的聚醚酮酮, 而再增加 AlCl_3 的用量会增加后处理的麻烦, 甚至引发副反应。同时, 改变 DMF 用量对共聚物粘度影响也较大, 其结果见图 4。当每摩尔

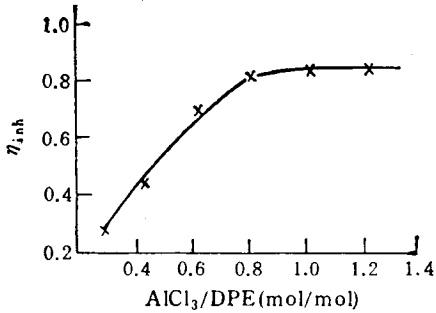


Fig. 3 The effect of $AlCl_3$ amount for catalysis on η_{inh}

TPC/IPC = 80/20 DMF/DPE = 2.2 (mol/mol)

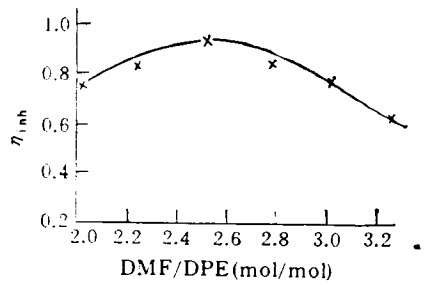


Fig. 4 The effect of DMF amount on η_{inh}
TPC/IPC = 80/20 $AlCl_3$ /DPE = 0.9 (mol/mol)

单体所用 DMF 量控制在 2.4—2.7mol 范围内时, 所获得的聚醚酮酮分子量较高。

4 共聚物的表征

4.1 共聚物的红外光谱 共聚物 ($T/I = 70/30$) 的 IR 光谱测定结果为: 芳酮吸收峰 ($1660cm^{-1}$), 芳醚吸收峰 ($1273cm^{-1}$), 芳环邻位取代吸收峰 ($750cm^{-1}$), 芳环对位取代吸收峰 ($843cm^{-1}$), 芳环的间位取代吸收峰 ($873cm^{-1}$ 和 $780cm^{-1}$)。表明三种单体之间已发生了共缩聚。

4.2 共聚物的广角 X-射线衍射 共聚物 ($T/I = 70/30$) 的广角 X-射线衍射如图 5 所示, 共聚物在 2θ 角为 15.8° 、 18.0° 、 22.3° 和 27.5° 处有明显的结晶衍射峰, 其结晶度 (X_c) 按公式 $X_c = 1 / (1 + k \frac{A_a}{A_c})$ 求算, A_a 和 A_c 分别是衍射强度曲线下面积的非晶区部分和晶区部分。由图测得其 $A_a/A_c = 1.71$, $k = 1.00$, 求得该共聚物的结晶度为 37%, 属于半结晶型聚合物。

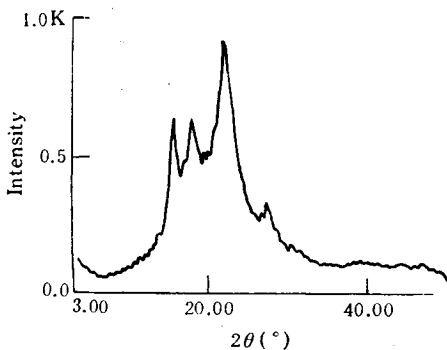


Fig. 5 X-ray diffraction profile of copolymer ($T/I = 70/30$)

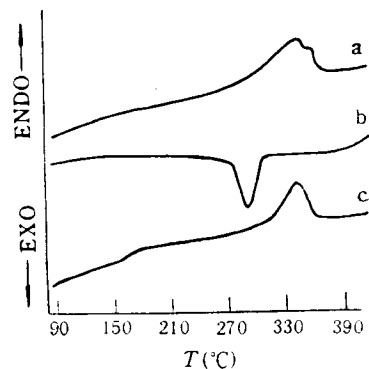


Fig. 6 DSC Curve of copolymer ($T/I = 70/30$)
A: 1st heating, B: cooling, C: 2nd heating

4.3 共聚物的热分析 共聚物的 DSC 及 TG 分析结果见表 1, 从表 1 可知, 随着大分子主链中间位苯基含量的增加, 共聚物的玻璃化转变温度 (T_g)、结晶温度 (T_c)、熔融温度 (T_m) 都逐渐降低, 与我们从理论上推测的结果相一致。此外, 四种共聚物的热分

解温度 (T_d) 都在 570°C 以上, 表明该共聚芳醚酮具有特别优异的耐热性。图 6 是共聚物 ($T/I = 70/30$) 的 DSC 扫描图谱, 扫描曲线 C 上有明显的玻璃化转变出现, 而曲线 A 上玻璃化转变则不明显。我们还研究了共聚物 ($T/I = 70/30$) 的热分解动力学, 测得该共聚物的热分解反应为一级反应, 其活化能 (E_a) 为 $256.95 \pm 21.87 \text{ kJ/mole}$ 。从表 1 还可看出, 若从聚合物的加工成型条件考虑, 选择 TPC/IPC 为 70/30—60/40 范围内较为理想, 因为热塑性树脂的加工温度在 $360\text{—}380^\circ\text{C}$ 较易实现, 而加工温度往往又要比聚合物的熔融温度高出 30°C 以上。

Tab. 1 Thermal analysis of copolymers

Copolymer	TPC/IPC	η_{inh}	$T_g(^\circ\text{C})$	$T_c(^\circ\text{C})$	$T_m(^\circ\text{C})$	$T_d(^\circ\text{C})$
1	100/0	0.77	170.1	334.5	383.8	554.2
2	80/20	0.73	166.5	308.9	368.4	576.7
3	70/30	0.77	162.5	285.5	340.8	574.5
4	60/40	0.78	157.8	263.4	321.3	574.1
5	50/50	0.82	155.0	242.6	300.2	577.2

4.4 共聚物的耐溶剂抗化学腐蚀性 我们考察了共聚物 ($T/I = 70/30$) 对有机溶剂和酸碱溶液的溶解性试验, 其实验结果见表 2, 从表 2 可见, 共聚物除浓硫酸、三氟乙酸、二氯乙酸等极少数强酸性试剂外, 不溶于有机溶剂和普通酸碱溶液。表明具有突出的抗溶剂、耐化学腐蚀性。

Tab. 2 Test of solvents and chemical corrosion-resistance of the copolymer

Solvents	Result	Solvents	Result	Acids or Base	Result
Acetone	-	1,2-Dichloro-ethane	+ -	H_2SO_4	+
Benzene	-	DMF	-	Dichloro-acetic acid	+
Ethanol	-	NMP	-	30% HCl	-
Trichloro-methane	-	DMSO	-	30% HNO_3	-
O-dichloro-benzene	+ -	THF	-	30% NaOH	-

+: Soluble, -: Insoluble, + -: Swelling, Testing Condition: soaked for 24 hours at 30°C .

参 考 文 献

- [1] 孙永周. 塑料工业, 1990, (2): 25
- [2] Gileva N G, Solotukhiu M G, Salaskin S N, et al. *Acta Polym.*, 1988, **39** (8): 452
- [3] Maresca L M. *U. S. Pat.* US4, 710, 562, 1985, 3, 6
- [4] Marvel C S, Ogawa T, *J Appl Polym Sci*, 1987, **33** (5): 1579
- [5] 屈秀宁, 张世村, 刘良炎, 等. 高分子通讯, 1984, (6): 442
- [6] Nozawa Seiichi, Nakada Michio, *Jpn. kokai Tokkyo koho JP6300*, 317, 1986, 6, 5
- [7] Marks B M, *U. S. Pat.* US3, 442, 857, 1969, 5, 8
- [8] Janson V, Gors H C, *PCT Int Appl WO 84 03,891*, 1983, 3, 7

STUDY ON THE SYNTHESIS OF POLYAROMATIC ETHER KETONE KETONES BY LOW TEMPERATURE SOLUTION POLYCONDENSATION

SONG Caisheng, CAI Mingzhong, ZHOU Liyun

(*Department of Chemistry, Jiang Xi Normal University, Nanchang 330027*)

Abstract High molecular weight polyaromatic ether ketone ketones (PEKK) were prepared by low emperature solution polycondensation of diphenyl ether (DPE) and terephthaloyl chloride (TPC), isophthaloyl chloride (IPC) in presence of aluminum chloride, 1,2-dichloroethane and N,N-dimethylformamide (DMF). The effects of some factors on polycondensation were investigated. The copolymers were characterized by IR, X-ray diffraction DSC, TG, etc. It is shown that melting temperatures, glass transition temperatures, crystalline temperatures of PEKK products decrease with increasing of mole ratios of IPC to TPC. The PEKK prepared have good heat-resistance and excellent chemical-resistance.

Key words Low temperature solution polycondensation, Friedel-Crafts acylation, Polyaromatic ether ketone ketone, Diphenyl ether