

聚醚醚酮分子结构对流动性和热性能的影响*

曹俊奎 黄智华 吴忠文

(吉林大学化学系, 长春, 130023)

摘 要

本文用稍过量4,4'-二氟苯酮合成的聚醚醚酮(PEEK)样品, 利用UV、MI、DSC和TGA等研究苯氧阴离子及其相对浓度在树脂合成和加工过程中对PEEK分子结构和性能的影响。结果表明: 苯氧阴离子端基引起支化交联反应, 且随着其相对浓度增加而增加。采用过量4,4'-二氟苯酮合成PEEK, 不仅能控制产物的分子量, 而且有利于抑制支化交联反应, 提高PEEK的流动性和热稳定性。本文还初步探讨了PEEK支化反应机理和支化高分子热分解机理。

关键词 聚醚醚酮结构、苯氧阴离子、流动性能、热性能

聚醚醚酮(PEEK)是近年来发展迅速的一种新型热塑性特种工程塑料。PEEK及其复合材料具有优异的综合性能且易于加工, 问世不久很快在宇航、航空、电子、交通、能源、机械等工业技术领域得到广泛应用。从国外近10年的发展形势来看, 它是很有发展前途的高分子材料。

Rose等^[1-5]曾报道PEEK的合成、结构、性能和加工, 但有关结构与流动性、热性能关系的研究报道很少。本文在前报^[6]基础上用过量4,4'-二氟苯酮(DFBP)合成PEEK, 利用UV、MI、DSC、TGA等研究了PEEK合成和熔体加热过程中, 苯氧阴离子(PO)及其相对浓度对分子结构和性能的影响。

实 验 部 分

1. PEEK试样的合成

试样按文献[6]的方法, 以二苯砜为溶剂, 在320℃下DFBP和对苯二酚的碱金属盐聚合2.5小时得到的。其分子量则用稍过量DFBP进行调节。以无水 K_2CO_3 和 $Na_2CO_3-K_2CO_3$ 分别作为成盐剂合成了PEEK-I和PEEK-II两系列试样。

2. 测试

比浓对数粘度 η_i , 是用0.1g/dl的PEEK浓硫酸溶液在25℃下用乌氏粘度计进行测定。

熔体指数MI值, 用XRZ400型熔融指数仪(料筒 ϕ 9.55mm, 标准口模

* 1991年10月23日收到; 国家自然科学基金资助课题

φ 2.095mm), 在 0.5MPa 负荷, 不同温度下测定.

紫外吸光度 A , 用岛津 UV-240 型紫外光谱仪, 以 1g/dl PEEK 浓硫酸溶液为试样溶液, 纯浓硫酸为参比液, 用 1cm 厚石英池测定 $\lambda = 550\text{nm}$ 的吸光度值.

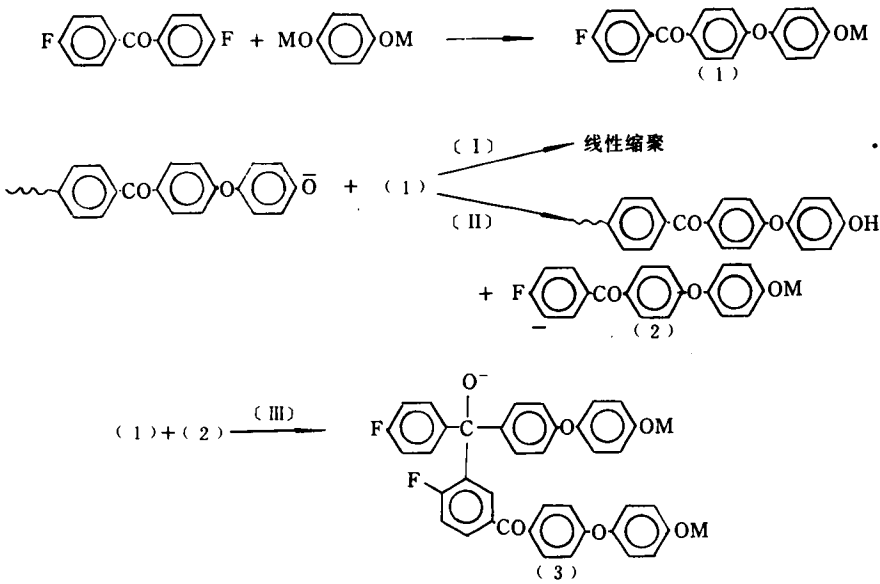
DSC 测试, 用 Perkin Elmer DSC-II 型热分析仪, 在氮气保护、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率下进行的.

热分解温度 T_d (失重 2.5%) 测定, 用 TGS-II 型热重分析仪, 氮气保护、升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

结 果 与 讨 论

1. PO 端基副反应机理和检测方法

在 PEEK 合成和加工过程中部分 PO 端基引起支化和交联副反应, 导致分子结构和性能上的很大差别, 所以 PEEK 分子结构是影响流动性和热性能的主要因素. 根据 Attwood 等^[2] 对聚醚酮合成反应和我们对 PEEK 合成反应的 UV 研究, 认为在 PEEK 合成过程中可能有如下支化反应,



其中 $M = \text{Na}$ 或 K

由上式可见, PO 端基和二聚体(1)经苯环氢的转移生成化合物(2), 又按反应 [III] 与二聚体(1)羰基加成后生成含有三苯基甲基衍生物(3), 它进一步缩聚形成支化 PEEK 高分子. 若支化 PEEK 高分子按上述支化反应机理通过分子内或分子间缩聚反应就会形成交联 PEEK 高分子.

由于种种原因, 定量地研究 PEEK 支化和交联反应很困难. 凝胶称重法^[2, 6] 只能测定不溶性交联产物的含量, 不能检测可溶性 PEEK 的支化和轻度交联情况. $^{13}\text{C-NMR}$

测试^[9]也只提供交联反应的定性信息. Attwood 等^[2]用 UV 测定($\lambda=550\text{nm}$ 吸光度)来确定三苯基甲基正碳离子的浓度, 是半定量地检测可溶性 PEEK 支化和交联的较好的方法. 我们发现, PEEK 树脂中残存的 PO 端基在熔体中同样引起高温支化交联反应, 对于它也能用 UV 测定进行检测.

在 PEEK 树脂的合成和加工过程中, 按上述反应机理所形成的支化点和交联点都具有三苯基甲基正碳离子结构, 用 UV 测得二者浓度之和. 所以, 本文按其综合效果来探讨结构对性能的影响.

2. 合成 PEEK 过程中的 PO 端基支化付反应

PEEK-I 和 PEEK-II 系列样品合成及部分测试结果如表 1 和 2.

Tab. 1 The result of synthesis (with K_2CO_3) and measurements of PEEK-I

No.	Mol % excess of DFBP	η_i (dl/g)	A	T_g (°C)	Td (°C)
1-1	0	1.03	0.48	151	511
1-2	0.5	0.95	0.39		562
1-3	1.0	0.89	0.34	150	581
1-4	1.5	0.60	0.28	147	585
1-5	2.0	0.52	0.21		560

Tab. 2 The result of synthesis (with $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3$) and measurements of PEEK-II

No.	Mol% excess of DFBP	η_i (dl/g)	A	T_g (°C)	Td (°C)
2-1	0	0.94	0.31		530
2-2	0.5	0.90	0.18	145	565
2-3	1.0	0.84	0.15	144	563
2-4	1.5	0.50	0.13		578
2-5	2.0	0.47	0.10		572
ICI PEEK	450P	0.81	0.12	143	553
ICI PEEK	150P	0.65		143	581

由表可见, 在相同的聚合反应时间内用 K_2CO_3 成盐剂合成的 PEEK-I 系列试样的 η_i 高于用 $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3$ 成盐剂合成的相同单体配料比 PEEK-II 系列试样的 η_i , 说明 PEEK-I 试样合成条件下缩聚反应更趋完全, 这与 PO 端基的钾盐活性大于钠盐活性有关. 两个系列样品的吸光度 A 都随 DFBP 过量摩尔百分数的增加而减小, 等摩尔比树脂的 A 值最高, 支化反应最多. 对相同单体配料比而言, PEEK-I 试样的 A 值稍高些, 也就是说 PO 端基钾盐体系的支化反应多于钠-钾盐体系. 尽管如此, 两系列试样的 A 值均小于 0.5, 支化反应很少, 说明其合成工艺合理. 倪卓等^[6]用 K_2CO_3 合成的 PEEK 吸光度为 1.21, 不溶性凝胶含量为 2.5%. Attwood 等^[2]以 4-氟苯-4'-羟基苯酮为单体合成聚醚醚酮时支化交联反应较多, $A > 2$, 凝胶含量高达 3%.

综上所述, 合成 PEEK 过程中的支化交联副反应, 除了与成盐剂、反应温度等主要因素有关以外, 与单体配料比密切相关. 用过量 DFBP 合成 PEEK, 不仅起到控制分子量的作用, 而且有利于线性缩聚反应 [I] 的进行, 抑制了支化交联付反应. 单体配料比之所以能够起这种作用, 就是因为聚合体系中 PO 端基浓度与 F 端基浓度之比发生变化的缘故. 实验结果表明, PO 端基相对浓度越低(即 DFBP 过量摩尔百分数越大),

越有利于抑制支化交联付反应, 使 PEEK 分子链结构更加规整.

3. PEEK 熔体中的 PO 残基付反应及其对流动性的影响

熔体中的高分子官能团处于最高活性状态. 为了考察树脂中残存端基的高温反应行为, 我们合成了粘度相近的 PEEK 试样 B(等 mol, $\eta_i=0.70$) 和试样 A(DFBP 过量 1 mol%, $\eta_i=0.65$), 并测定其 MI 值和吸光度随熔体恒温加热时间的变化, 其结果如图 1 和 2. 图 1 中的两个试样在 380 °C 加热 90 分钟以后, 试样 B 的 MI 值减少 3.55g (为 57%), 而试样 A 则只减少 1.00g (为 12%) 仍有很好的流动性. 与图 1 相对应, 经 90 分钟加热以后图 2 中试样 B 的吸光度从 0.45 猛增到 1.55, 而试样 A 则从 0.10 缓慢增加到 0.20. 试样 B 的吸光度和 MI 值变化较大, 说明熔体中支化交联反应较多, 并且其大部分是在加热初期较短时间内完成的, 而试样 A 中支化交联反应明显少于试样 B.

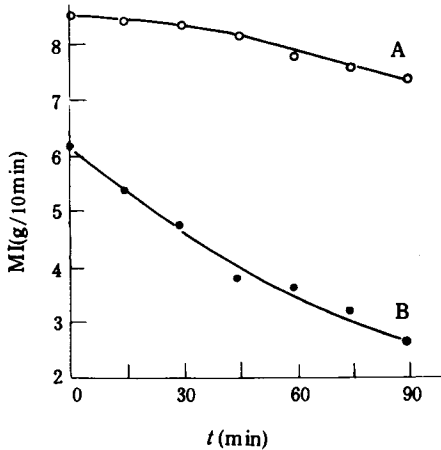


Fig. 1 Plot of MI vs. heating time of PEEK at 380 °C. The sample A and B were synthesized with 0, 1.0 mol% excess of DFBP, respectively

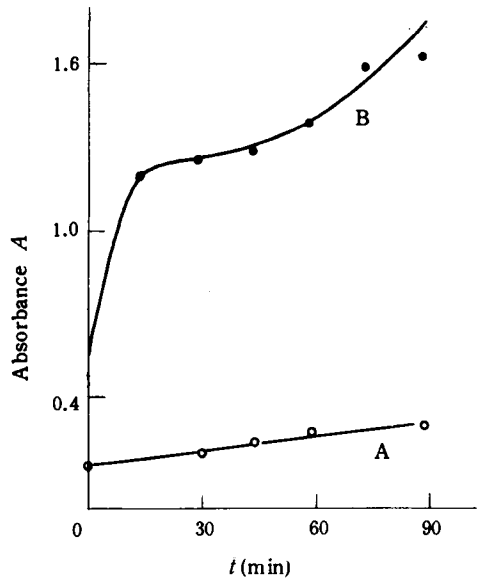


Fig. 2 The relationship between absorbance A and the heating time of PEEK at 400 °C

在不同加热温度下试样 2-1 和 2-3 的 MI 值随加热时间的变化如图 3 所示. (在图 3(b) 中 $t=0$ 时 370 °C、380 °C 的 MI 值明显偏低, 这可能是加砝码以后活塞棒与料筒之间磨擦而引起的实验误差). 由图可见, 试样 2-1 的 MI 值下降幅度大于相应温度下试样 2-3 的 MI 值变化. 其次, 图 3(a) 中试样 2-1 的三条不同温度 MI 曲线发生交叉并且经 90 分钟以后 MI 值大小顺序正好颠倒, 可是试样 2-3 的三条 MI 曲线变化较小, 没发生交叉.

PEEK 熔体流动性随着加热时间发生变化是熔体中端基发生高分子反应的结果, 而端基反应取决于其结构、浓度和温度. 用等摩尔比合成的试样 B 和 2-1 树脂中两种端基的相对浓度相等, 其中 PO 端基相对浓度比起用过量 DFBP 合成的树脂(如试样 A 和

2-3)中的 PO 端基相对浓度大很多,所以在同样的温度和时间内熔体中的支化交联反应前者多于后者,MI 值下降幅度也就较大. 熔体温度越高, 受热时间越长, 端基反应越完全, 相应地发生支化交联反应的机率更大, MI 值变得较小. 在 380 °C、加热 90 分钟以后测定粘度的结果表明, 无论是等摩尔比合成的还是过量 DFBP 合成的 PEEK, 其 η_i 增加值都是 0.03 左右. 这说明, 对整个熔体而言因端基反应而引起的分子量变化不大, MI 值变化主要与其支化交联结构有关.

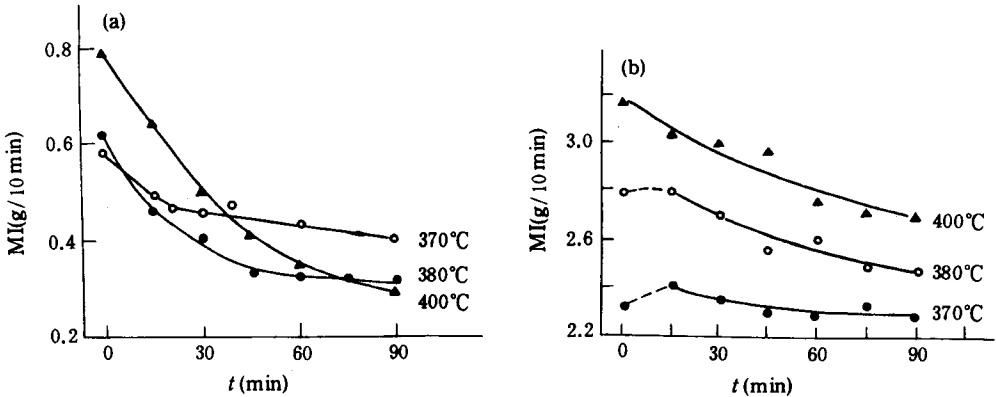


Fig. 3 The changes of MI with heating time of the sample 2-1 (a) and 2-3 (b) at different heating temperature (Load: 0.5 MPa)

4. PO 端基付反应对 PEEK 热性能的影响

由表 1 和 2 可见, 试样的玻璃化转变温度 T_g 随着 DFBP 过量数目增加而有下降趋势, 这与相应的吸光度大小变化顺序一致. PZZK-I 系列试样的 A 值和 T_g 高于相同配料比的 PEEK-II 系列试样的值. 显然, T_g 的这种变化与支化交联高分子的分子链段运动受阻有关.

值得注意的是, 单体配料比的变化引起热分解温度的较大幅度变化. 由表 1 和表 2 可见, 用等摩尔比合成的 PEEK 的热分解温度 T_d 最低, 随着 DFBP 过量数目增加 T_d 逐渐提高, 且在过量 1.5 mol% 时出现最大值. 两系列试样的 T_d 变化规律基本相同. 图 4 是 PEEK-II 系列部分样品和 ICI PEEK 样品的热失重曲线. 用等摩尔比合成且粘度最大的试样 2-1 (A) 的 T_d 为 530 °C, 可是试样 2-4 (C) 的 T_d 高达 578 °C, 这比前者高 48 °C. ICI PEEK 也有同样的趋势 (见表 2), 分子量较大的

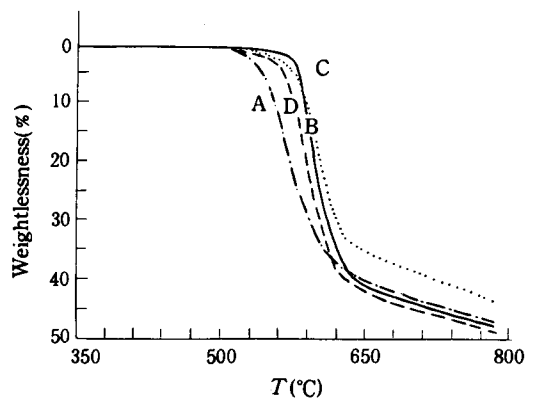
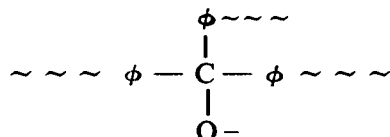


Fig. 4 The result of TGA measurements. The sample A, B, C were synthesized with 0, 1.0, 1.5 mol% excess of DFBP, respectively. The sample D is ICI PEEK 450 P

450P ($\eta_i=0.81$) 的 T_d 为 553 °C, 而分子量较小的 150P ($\eta_i=0.65$) 的 T_d 高达 581 °C. 当 DFBP 过量 2.0 mol% 时 T_d 反而有所下降, 这可能与 PEEK 分子量过小而引起

起的其它因素有关。PEEK-I系列试样的 T_d 高于相同配料比 PEEK-II 试样的 T_d 。这可能与 PEEK-I 系列试样的缩聚反应程度高，树脂中残存的 PO 残基相对浓度较低，熔体中支化交联反应较少有关。

金熹高等^[7]认为 PEEK 热裂解属于无规裂解反应机理。可是从 PEEK 分子链组成结构出发仔细分析线性 PEEK 和支化交联 PEEK 高分子的高温裂解机理应该有较大的差异。按反应 [III] 羰基加成机理所形成的支化或交联 PEEK 高分子，由于聚醚醚酮耐高温刚性链中引进了羰基加成而形成的三苯基取代叔碳脂肪链结构，即



我们认为这些支化点或交联点是热裂解的薄弱环节，PEEK 分子链的热裂解首先从支化点和交联点上开始发生。正因为如此，线性 PEEK 分子的耐高温性能好，热分解温度高，而支化交联的不规整结构 PEEK 分子的热分解温度较低。PEEK 的支化交联程度越高，热分解温度应该越低。这一分析与本文热分解温度测试结果一致。有关支化交联 PEEK 的高温裂解反应机理有待于其他研究方法的进一步验证。

参 考 文 献

- [1] Rose, J. B., Staniland P. A., *U. S. Pat.*, 1982, 4320224
- [2] Attwood T. E., Dawson P. C., Freeman J. L., Hoy L. R. J., Rose J. B., Staniland P. A., *Polymer*, 1981, 22, 1096
- [3] Wakelyn, N. T., *Polymer Communication*, 1984, 25, 306.
- [4] 清水二郎, 鞠谷雄士, 大越豊, 高久明, 纖維学会誌, 1985, 41(11), T461
- [5] Jones D. P., Leach D. C., Moore D. R., *Polymer*, 1985, 26, 1385
- [6] 倪卓, 郑玉斌, 吴忠文, 汤心颐, 高分子材料科学与工程, 1989, 3, 64
- [7] 金熹高, 罗远芳, 霍瑞贞, Karasz F. E., 材料科学进展, 1990, 4(4), 357

THE EFFECT OF PEEK STRUCTURE ON THE FLOW AND THERMAL PROPERTIES

CAO Junkui, HUANG Zhihua, WU Zhongwen

(*Department of Chemistry Jilin University, Changchun, 130023*)

ABSTRACT

PEEK has been synthesized by polycondensation of excess 4, 4' -difluorobenzophenone (DFBP) with hydroquinone in diphenyl sulfone. By using UV, MI, TGA and DSC techniques, the effects of phenoxide groups and its relative concentration on the structure and properties of PEEK during synthesis and processing have been studied. The results showed that the phenoxide groups could lead to branching and cross-linking, and this increased with its relative concentration. We can control the molecular weight of product by synthesizing PEEK with excess DFBP, it also helps to preventing side reactions such as branching and crosslinking, and improving the flow and thermal properties of PEEK. We also discuss in this paper the mechanism of the branching reaction and the mechanism of the thermal degradation of branched PEEK chain.

Key words Structure of PEEK, Phenoxide ion, Flow property, Thermal property