

· 研究简报 ·

刚性链嵌段共聚物研究

II. 含双酚 S 的聚醚醚酮共聚物合成与性能*

曹俊奎 苏文成 常 春 郑玉斌 吴忠文

(吉林大学化学系, 长春, 130023)

关键词 聚醚醚酮/双酚 S 共聚物、多嵌段共聚物、结晶行为、热性能

80年代以来, 聚醚醚酮(PEEK)已成为高性能材料领域十分关注的品种^[1]. 由于 PEEK 的玻璃化转变温度较低、加工温度高、价格贵, 限制了它的广泛应用. 近年来对 PEEK 进行共混、无规共聚改性的报道不少^[2-5]. 作为 PEEK 改性的探索, 我们在前文^[6]中合成了 PEEK/PES(聚醚砜)嵌段共聚物的基础上, 又合成了 PEEK/DHDPS(双酚 S)多嵌段共聚物. 这一嵌段共聚物是 PEEK/PES 有规嵌段共聚物的特殊形式即 PES 链段聚合度近似等于 1 的共聚物, 是研究 PEEK 嵌段长度对其性能影响的较为理想的模型共聚物.

1. PEEK/DHDPS 嵌段共聚物合成及其样品制备

合成 PEEK/DHDPS 多嵌段共聚物, 首先用稍过量的 4,4'-二氟二苯酮和对苯二酚为单体, 以二苯砜为溶剂, 无水 K_2CO_3 为成盐剂, 在 200—300℃ 下成盐反应 2.5h 左右又在 320℃ 下聚合 3h 得到氟端基 PEEK 齐聚物. 然后将反应器的温度降至 250℃ 左右, 向该体系中加入计算量的双酚 S、二苯砜和 K_2CO_3 , 在 250—310℃ 下继续进行成盐、聚合 3—5h. 把聚合产物倒入水中冷却、捣碎, 用丙酮和水精制多次, 干燥得到乳白色粉末状共聚物树脂.

将共聚物树脂用平板加热式油压机, 在 360℃、10MPa 条件下模压后快速投入冰水中淬火得到无定形薄膜样品. 在高温热处理炉中把它按预定的温度和时间进行退火得到热处理样品. 另外, 用于共聚物表征的仪器及其测试条件参照文献 [6].

2. 嵌段共聚物的组成

PEEK/DHDPS 嵌段共聚物的组成及部分测试结果如表 1 所示. 氟端基 PEEK 齐聚物的数均聚合度按方程 $\bar{X}_n = (1+r)/(1-r)$ 调节为 34—3, 与它等摩尔比反应的 DHDPS 在共聚物中含量为 4.82—34.64% 之间. PEEK 齐聚物的分子量很小, 没有把它分离标定, 表中列出了其计算值. 在共聚物合成中比浓对数粘度 η_{inh} (配制 0.1g/dL 浓硫酸溶液在 25℃ 下测定) 控制在 0.8—1.0 dl/g 之间. 图 1 是 2—4 号样品 IR (KBr 压片法) 谱图, 1653.2cm⁻¹ 处的羰基伸缩振动谱带, 1147.8cm⁻¹ 处的砜基对称伸缩振动谱带等特征基团吸收表明, 该共聚物是 DHDPS 连结 PEEK 低聚物而形成的

* 1992 年 12 月 18 日收到; 国家自然科学基金资助课题

Tab.1 Component of PEEK/DHDPS block copolymers and some results of analysis

No.	$\overline{M}_n$ (PEEK)	DHDPS%	η_{inh} (dl/g)	T_g (℃)	T_m (℃)	X_c (%)	X'_c (PEEK) (%)
2-1	4901	4.82	0.78	148	334	25.1	30.7
2-2	3306	9.72	0.98	154	316	19.9	25.8
2-3	1442	14.69	0.91	156	314	19.5	22.8
2-4	865	22.30	0.82	160	304	10.2	13.1
2-5	577	30.10	0.99	168			
2-6	468	34.64	0.83	171			
PEEK		0	0.80	143	334	32.6	32.6

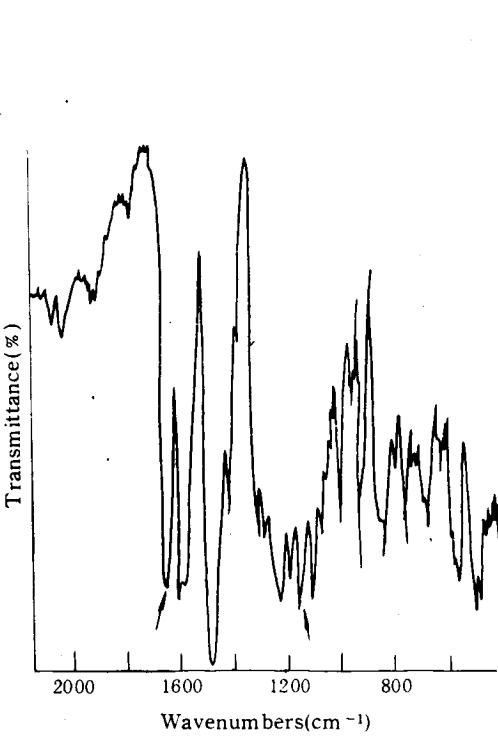


Fig.1 IR Spectra of PEEK/DHDPS block copolymers
多嵌段共聚物.

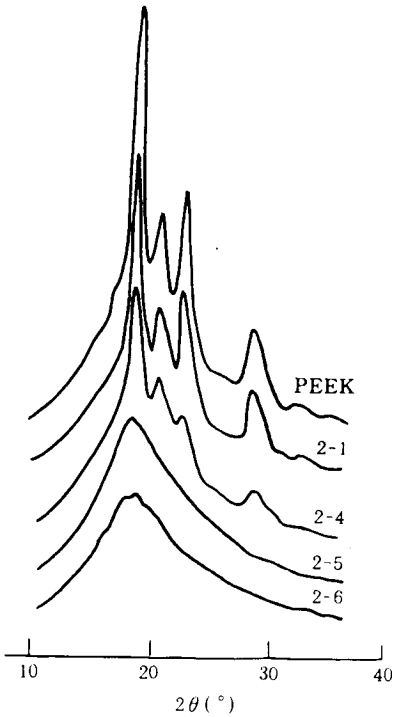


Fig.2 X-ray diffraction pattern of non-quenching PEEK and copolymer samples

3. PEEK/DHDPS 嵌段共聚物的结晶行为

图 2 是模压后自然冷却得到的共聚物和纯 PEEK 结晶样品的 WAXD 谱图。图中的结晶性共聚物各衍射峰的 2θ 角与纯 PEEK 的基本相同,说明由共聚物 PEEK 链段所形成的结晶同样属于简单正交晶系。从 2-1 到 2-4 样品的衍射强度逐渐减弱,而 2-5 和 2-6 样品没有结晶衍射峰。由此可见,随着 PEEK 链段分子量逐渐变小且 DHDPS 含量逐渐增加,共聚物的结晶越来越困难,嵌段共聚物由结晶性聚合物转变成非结晶性聚合物。

表 1 中列出了用 DSC 法计算的共聚物相对结晶度 ($X_c=(\Delta H/130)\times 100\%$)^[7] 和 PEEK 组份结晶度 ($X'_c=X_c/\text{PEEK 组份重量份数}$)。 X_c 和 X'_c 都随着 PEEK 链段分子量减小和 DHDPS 含量增加迅速下降。 2-4 样品虽然 DHDPS 含量不高 (22.3%)，可是 PEEK 链段平均分子量很小 (平均聚合度只有 6)，按理不能结晶。实际上该样品 X'_c 比较大 (13.1%)，这一部分结晶主要来自因 PEEK 低聚物分子量分布而造成的分子量较大的 PEEK 链段的贡献。 2-5 和 2-6 样品在图 2 中没有结晶衍射，属于非晶高聚物。可是在 250℃、热处理 4h 以后有结晶衍射峰，这一结果也符合上述观点。

从无定形样品的冷结晶行为中也可以观察到共聚物的结晶难易。无定形纯 PEEK 样品在 160℃ 热处理 15min 以后 WAXD 谱中出现结晶衍射峰^[8]，而在同样的条件处理的共聚物样品都不能结晶。 2-1 样品在 165℃ 下热处理 20min 以后出现结晶 (其他样品不能结晶)，其冷结晶温度

比纯 PEEK 高 5℃。图 3 是共聚物样品在 170℃ 和 180℃ 温度下热处理 20min 以后测得的二组 WAXD 衍射曲线。当样品在 170℃ 热处理时，2-1 样品衍射比较明显，但 2-2 样品只有 (110) 晶面衍射，(111)、(200)、(211) 晶面衍射不明显，说明该样品刚刚开始结晶。经 180℃ 热处理以后，2-3 样品也能结晶，但 2-4、2-5 样品不能结晶。综上所述，共聚物的组成对其结晶性能的影响主要有两个因素：一是 PEEK 链段分子量的大小，二是 DHDPS 含量，而前者是主要而决定性的因素。

4. 共聚物的热性能

无定形共聚物和 PEEK 样品的 DSC 测试结果如图 4 所示，其 T_g 和 T_m 值见表 1。共聚物的 T_g 随着 DHDPS 含量增加而线性地升高。这是 DHDPS 链节提高分子链刚性的结果。当其含量 22.3% (2-4 样品) 时，结晶性共聚物的 $T_g=160^\circ\text{C}$ ，比纯 PEEK 高 17℃。

共聚物的结构组成对熔点的影响比较明显。共聚物的 T_m 随着 PEEK 链段分子量减小和 DHDPS 含量增加而迅速下降。如，2-1 样品 $T_m=334^\circ\text{C}$ ，而 2-4 样品的 $T_m=304^\circ\text{C}$ ，这比纯 PEEK 的 T_m 降低了 30℃，也比 PES 含量 21.2% 的 PEEK/PES 嵌段共聚物的 $T_m=320^\circ\text{C}$ 低得多^[6]。如上所述的嵌段共聚物结晶和熔融行为与分子链中 DHDPS 链节的内稀释作用和 PEEK 链段的链尾稀释效应有关。当 DHDPS 含量增加且 PEEK 链段分子量变小时，上述效应越来越明显，其结果使共聚物的结晶度和 T_m 都发生较大幅度的变化。

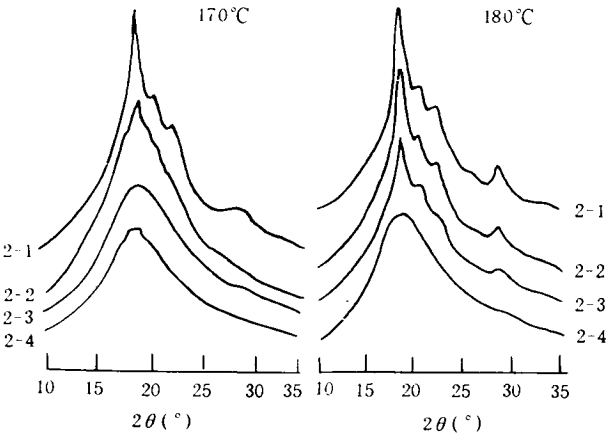


Fig.3 X-ray diffraction pattern of block copolymers at 170℃ and 180℃ heat-treated 20min, respectively

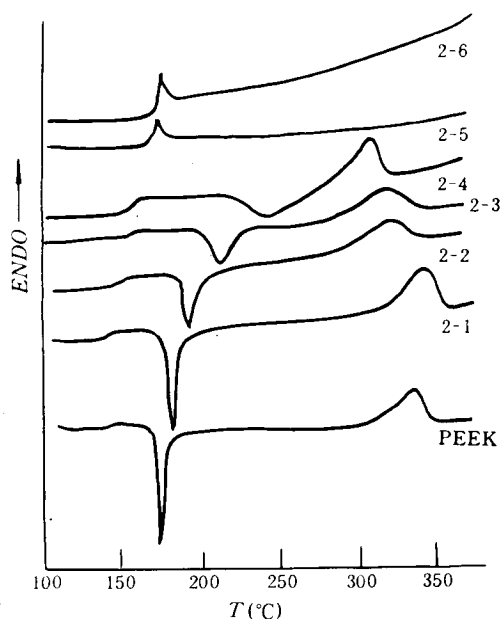


Fig. 4 DSC curves of the amorphous block copolymer and PEEK

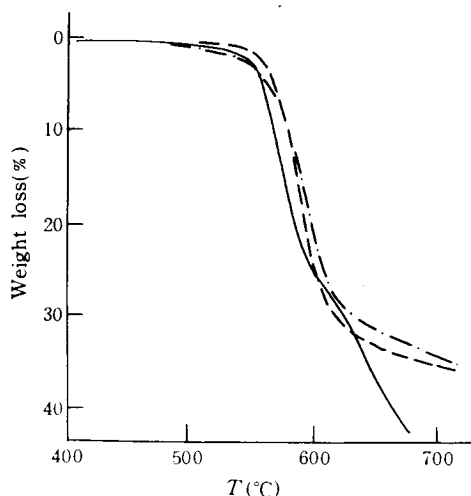


Fig. 5 The result of TGA measurements

图 5 是共聚物与纯 PEEK 热失重曲线的比较。2-1 和 2-6 共聚物样品的热分解温度(失重 2.5%) T_d 分别为 544 °C 和 538 °C, 稍低于纯 PEEK 的 $T_d=550$ °C。值得注意的是, 两个共聚物样品的 DHDPS 含量相差很大, 但 T_d 值只差 6 °C, 变化很小。由此可见, PEEK/DHDPS 多嵌段共聚物基本上保持了 PEEK 的耐高温性能, 并且优于相同 PES 含量 PEEK/PES 嵌段共聚物的耐高温性能。例如, PES 含量 25.0% 的 PEEK/PES 共聚物的 $T_d=530$ °C。

5. PEEK/DHDPS 共聚物的动态力学行为

用 DDV-II-EA 型粘弹谱仪, 35Hz, 2 °C /min 升温速率进行动态力学性能测试的结果表明: PEEK/DHDPS 共聚物的储能模量随温度变化规律类似于 PEEK/PES 嵌段共聚物^[6]。PEEK/DHDPS 共聚物的常温模量 $E' \geq 1$ GPa, 很接近 PEEK 的 E' 。共聚物在 150—200 °C 之间的模量保持率明显高于 PEEK, 模量开始下降温度比 PEEK 高 30 °C 左右。共聚物模量随温度下降速率与 DHDPS 含量成正比例, 在 200 °C 以上高温下共聚物的模量均低于纯 PEEK 模量。

参 考 文 献

- [1] Dairaku Y., *Japan Plastics*, **1992**, 43 (1), 128
- [2] Harris J. E., Robeson L. M., *J. P. S.: Part B: Polymer Physics*, **1987**, 25, 311
- [3] Kawabata J., Sugie T., *USA Pat.*, 1987 4, 678, 831
- [4] Ittemann P., *GDR Pat.* 1987 3742264 ; *GDR Pat.*, **1987**, 3742445

- [5] McGrath J. E., *Polymer Prept.*, **1985**, 26 (2), 277
- [6] 曹俊奎、苏文成、朴明俊、刘新宇、吴忠文, 高等学校化学学报, **1992**, 12 (10), 1327
- [7] Blundell D. J., Osborn B. N., *Polymer*, **1983**, 24, 953
- [8] Wu Zhongwen, Zheng Yubin, Yu Xiaomai, Nakamura T., Yosomiya R., *Angew. Makromol. Chem.*, **1989**, 171, 119

STUDY ON THE RIGID – RIGID BLOCK COPOLYMERS

II. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PEEK /4,4' - DIHYDROXYDIPHENYLSULFONE MULTIBLOCK COPOLYMER

CAO Junkui, SU Wencheng, CHANG Chun, ZHENG Yubin, WU Zhongwen,

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

ABSTRACT

A series of multiblock copolymers composed of polyetheretherketone (PEEK) and 4, 4' - dihydroxydiphenylsulfone (DHDPS) were synthesized by polycondensation. The property of copolymers were characterized by DSC, IR, WAXD and TGA. The results indicate that the T_g of copolymers increases with increasing DHDPS content. When the DHDPS content of the copolymers is less than 22% (the average degree of polymerization of PEEK oligomers is more than 6), the copolymers are crystalline polymers. The highest T_g of the crystalline copolymers is 160 °C, the lowest T_m is 304 °C.

Key words Polyetheretherketone/4, 4' - dihydroxydiphenylsulfone copolymer, Multiblock copolymer, Crystallization behaviour, Thermal property