

## 聚芳醚酮的合成及其性能\*

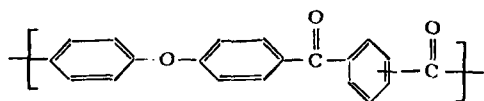
屈秀宁 张世村 刘良炎 赵 斌

(湖北省化学研究所)

## 摘要

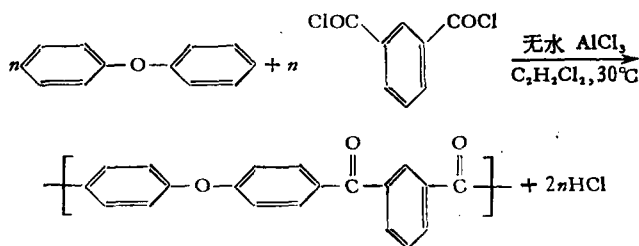
本文研究了以1,2-二氯乙烷为溶剂,三氯化铝为催化剂,在一般条件下从二苯醚和间苯二甲酰氯合成高分子量聚芳醚酮(简称PEK)的方法;寻找出硝基苯脱催化剂提纯聚合物的有效途径;红外光谱表明醚的芳环上邻位和对位都参与了反应;测试了PEK的主要物理、化学性能。

近年来, PEK 作为一种新型热塑性耐热高分子材料引起人们重视, 国外不少人进行了多方面的研究, 迄今已有很大进展。1962 年 Bonner 合成出 PEK<sup>[1]</sup>, 但分子量不高。1969 年 Marks 得到高分子量的 PEK<sup>[2]</sup>。1971 年 Angelo 制得 PEK 的定向拉伸薄膜<sup>[3-5]</sup>。1981 年 ICI 公司开发 PEK 使其商品化<sup>[6]</sup>。PEK 一般结构式为



其中  为  或 。该聚合物分子中无脂肪链，整个分子形成一个共轭体系，使其表现出良好的热稳定性和突出的抗腐蚀性。主链上的醚键又使其具有一定的韧性。

制备 PEK 一般采用酰卤与芳醚通过付-克 (Friedel-Crafts) 酰化反应来实现。由于 PEK 在一般溶剂中难溶解, 往往在聚合过程中析出, 难于得到高分子量产物。当前, 合成高分子量 PEK 大都采用 Marks<sup>[2]</sup> 提出的以 HF 为溶剂, BF<sub>3</sub> 为催化剂的体系进行。但 HF 的强腐蚀性和低沸点使聚合条件及设备要求都高。Marvel<sup>[3]</sup> 等曾以二氯乙烷为溶剂合成出以联邻亚苯基为交联单元的交联型聚酮。我们在此法基础上用 1, 2-二氯乙烷为溶剂, 在温和的条件下将间苯二甲酰氯与二苯醚通过付-克反应制得线型高分子量 PEK, 其 $[\eta]$ 为 0.8—1.02。该聚合物具有良好的机械性能, 热性能和优异的电性能及其突出的抗腐蚀、耐溶剂性能。用硝基苯除去 PEK 中残留催化剂的方法, 效果良好, 经济简便。本实验缩聚反应按下式进行:



## 实 验 部 分

### 1. 试剂

间苯二甲酰氯, 实验室制备, 熔点  $41-43^\circ\text{C}$ ; 二苯醚, 化学纯, 上海试剂总厂产品; 无水三氯化铝, 化学纯, 北京化工二厂产品; 1, 2-二氯乙烷, 分析纯, 上海试剂一厂产品; 硝基苯, 化学纯, 上海试剂厂产品; 甲醇, 化学纯, 北京化工厂产品。

### 2. 间苯二甲酰氯的合成

在装有回流冷凝器的 2000 毫升反应瓶中加入 900 毫升氯化亚砷和 125 克间苯二甲酸, 回流 12 小时得到黄绿色透明溶液 (放出的气体导入稀碱吸收器)。蒸馏浓缩, 冷却放置过夜, 得到白色晶体。用适量石油醚洗涤晶体三次, 晶体于常温真空干燥 4 小时。产物收率为 70%, 熔点  $41-43^\circ\text{C}$ , 放入干燥器保存备用。

### 3. PEK 的合成

在装有搅拌器、导气管的 250 毫升反应瓶中依次加入无水三氯化铝约 0.032 克分子, 1, 2-二氯乙烷 100 毫升, 二苯醚 0.0123 克分子, 间苯二甲酰氯 0.0123 克分子, 强烈搅拌, 浴温保持  $27^\circ\text{C}$ 。反应物与催化剂溶解于二氯乙烷中呈红色透明溶液。15 分钟后溶液变混浊, 开始沿瓶壁析出红色沉淀。放出的气体导入稀碱液吸收器。继续搅拌至规定时间后倾去母液, 立即加入 20 毫升干燥的硝基苯以溶解沉淀物, 得到红色粘稠液。将该溶液缓慢倒入搅拌中的 60% 甲醇-水溶液中, 析出淡黄色细粒状沉淀。过滤收集沉淀物, 用适量 95% 甲醇浸泡 1—2 小时, 过滤收集沉淀物, 如此重复洗涤 3—4 次。于  $80^\circ\text{C}$  真空干燥 24 小时, 得到微黄色细粒状树脂。收率 97% 左右。

### 4. 压制成膜

将树脂于  $70-80\text{kg/cm}^2$  压力,  $340-360^\circ\text{C}$  压制, 得到厚度为 0.3 毫米左右的均匀薄膜。

### 5. 分析和测试

(1) 铝含量: 灰化法烧去有机物, 稀盐酸溶解灰份, 铝试剂显色, 72 型光电比色计 ( $\lambda = 530$ ) 比色分析。

(2) 特性粘度: 配制 0.5% 的 PEK 浓硫酸溶液, 用乌氏粘度计于  $30^\circ\text{C}$  测定。

(3) 一般物理机械性能、电性能: 按国家标准和化工部标准测试。

(4) 热稳定性: 称样品 120 毫克左右, 用 TM1-A 型热天平, 以  $5^\circ/\text{分}$  的速度升温, 在 0.1 升/分的流动空气中进行热重分析。

(5) 韧性试验: 将压制的 PEK 薄膜在任意方向折叠  $180^\circ$ , 使出现一折痕, 沿折痕做  $\pm 180^\circ$  来回弯曲 (称为第一次折叠)。在第一次折叠折痕的垂直方向以同法重复实验 (称

为第二次折叠),观察开始出现断裂时的折叠次数。

(6) 耐化学腐蚀试验: 将尺寸为  $3 \times 0.5$  厘米的 PEK 薄膜和聚砜薄膜(聚砜为上海曙光化工厂产品,  $260-270^{\circ}\text{C}$  压制)同时放入各试剂中, 于常温浸泡 30 天, 查其外观变化。

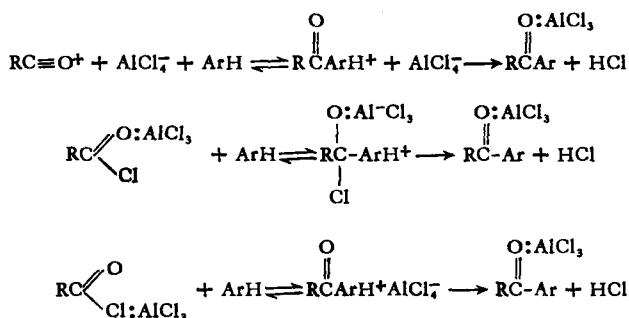
## 结 果 与 讨 论

### 1. 硝基苯脱催化剂与聚合物提纯

本缩聚反应需用过量的催化剂, 它们与聚合物形成络合物沉淀共析出。脱三氯化铝一般采用沸水洗涤沉淀, 甲醇浸泡的方法。但络合物遇水或醇分解同时变得坚韧, 难于分散, 而使残留的三氯化铝包藏其中难于脱出。这给聚合物的提纯带来困难。铝含量过高会影响制品的外观及电性能。因此, 三氯化铝能否除尽是本合成工艺中十分重要的环节。为提纯 PEK, 国外有采用二氯乙酸溶解粗品, 经三乙基硅烷脱色, 再用水沉析, 用二甲基乙酰胺反复浸泡, 甲醇再洗涤的方法<sup>[3]</sup>。该法所用试剂昂贵, 且操作烦琐。

我们根据付-克酰化的反应机理及硝基苯的溶解特性, 采用了价廉且操作简便的硝基苯脱催化剂的方法来提纯 PEK, 效果良好。

三氯化铝催化的付-克酰化反应, 一般认为是酰卤和催化剂先生成酰卤-三氯化铝络合物 ( $\text{RCOCl} \cdot \text{AlCl}_3$ ) 作为酰化进攻试剂。Jansen<sup>[10]</sup> 等提出  $\text{RCOCl} \cdot \text{AlCl}_3$  存在着三种互为平衡的基本结构使反应按三种机理进行:



可见, 三氯化铝无论在反应的起始, 中间还是最终都以络合物的形式存在。该反应无论按哪种机理进行, 得到的产物都是聚合物与  $\text{AlCl}_3$  的络合物。

通过实验, 我们看到硝基苯对 PEK 不溶解, 但对  $\text{PEK} \cdot \text{AlCl}_3$  络合物及  $\text{AlCl}_3$  却有优异的溶解性能。因此, 在反应结束后, 在络合物被分解破坏前及时用硝基苯溶解其沉淀, 再于一定比例的甲醇-水溶液中沉析。甲醇-水溶液是 PEK 的沉淀剂, 却是  $\text{AlCl}_3$  的良溶剂。采用此复合溶剂的好处是使聚合物沉淀缓慢析出, 在搅拌下能被分散成细小微粒。再用对硝基苯和  $\text{AlCl}_3$  都是良溶剂的 95% 甲醇来洗涤即能把残留的硝基苯和  $\text{AlCl}_3$  都洗去。实验结果表明, 经硝基苯法处理的 PEK, 薄膜均匀透明, 铝含量比用水洗的下降 32 倍, 体积电阻系数为  $5 \times 10^{16}$  欧姆·厘米, 电击穿强度为 51.3 千伏/毫米。表明硝基苯脱催化剂提纯 PEK 的方法有效, 简便, 经济、实用。

### 2. 聚合条件的影响

(1) 单体配比的影响 不同克分子比的二苯醚和间苯二甲酰氯以浓度为 4.6% (W/V)，于 27℃ 在二氯乙烷中聚合 24 小时所得 PEK 的  $[\eta]$  和收率见图 1。可以看出单体配比越接近等克分子时  $[\eta]$  和收率越高。

(2) 反应温度的影响 等克分子的单体以相同浓度 (4.6%) 在不同温度下聚合 24 小时，其 PEK 的  $[\eta]$  和收率见表 1。可以看出，聚合物的  $[\eta]$  和收率随温度升高而增大。但温度超过 40℃ 则发现聚合物在浓硫酸溶解试验中有凝胶存在，温度越高，凝胶越多。这可能是高温使其产生部分交联物。

(3) 单体浓度的影响 等克分子的单体以不同浓度在 27℃ 聚合 24 小时，其 PEK 的  $[\eta]$  和收率见图 2。可以看出， $[\eta]$  和收率随单体起始浓度的增加在一定范围内增加。

(4) 反应时间的影响 等克分子的单体以相同浓度 (4.6%) 在 27℃ 聚合不同时间，所得 PEK 的  $[\eta]$  如图 3 所示。表明该反应在 6 小时即可完成。

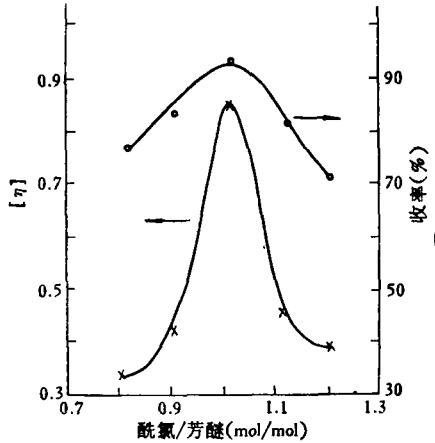


图 1 单体比对  $[\eta]$  和收率的影响  
○—○ 收率    ×—×  $[\eta]$

表 1 温度对 PEK  $[\eta]$  和收率的影响

| 样品号      | 927  | 1015 | 923  | 925  | 827  | 829  |
|----------|------|------|------|------|------|------|
| 温度,℃     | 0    | 20   | 30   | 40   | 50   | 80   |
| $[\eta]$ | 0.54 | 0.70 | 0.84 | 少量凝胶 | 一些凝胶 | 大量凝胶 |
| 收率, %    | 66.7 | 87.2 | 93.3 | 89.2 | 96.5 | 99.0 |

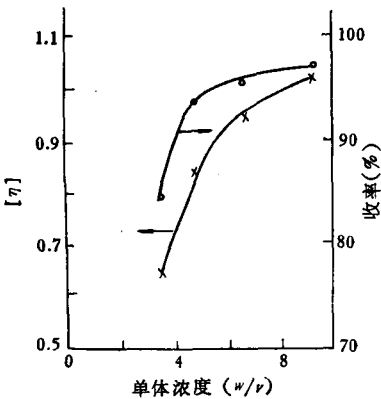


图 2 单体浓度对  $[\eta]$  和收率的影响  
○—○ 收率    ×—×  $[\eta]$

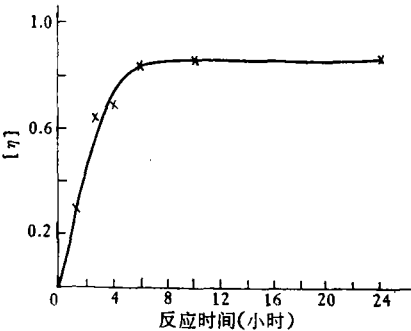


图 3 反应时间对  $[\eta]$  的影响

3. PEK 的红外光谱

PEK 的红外光谱如图 4 所示。可以明显看出 1678cm<sup>-1</sup> 芳酮吸收峰，1270cm<sup>-1</sup> 芳醚

吸收峰,  $750\text{cm}^{-1}$  芳环邻位取代,  $850\text{cm}^{-1}$  芳环对位取代的特征峰。

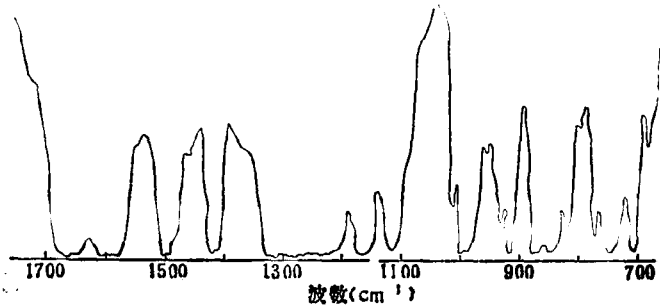


图4 PEK 的红外吸收光谱

4. PEK 的主要性能

(1) 一般物理机械性能, 电性能如表 2 所示。可以看出, PEK 具有强度高, 热稳定性好, 电性能优良等特点。

表 2 PEK 的主要性能

| 项 目                                   | 数 值                | 方 法              |
|---------------------------------------|--------------------|------------------|
| 比重                                    | 1.26               | GB1033-70        |
| 吸水率, %                                | 0.60               | GB1034-70        |
| 吸油率, %                                | 0.22               | HG2-146-65       |
| 抗张强度, $\text{kg}/\text{cm}^2$ (常温)    | 863                | GB1040-70        |
| 抗张强度, $\text{kg}/\text{cm}^2$ (150°C) | 371                | GB1040-70        |
| 热分解温度(失重 5%), °C                      | 500                | TM1-A 型天平, 流动空气中 |
| 体积电阻系数, $\Omega\text{-cm}$            | $5 \times 10^{16}$ | GB1044-70        |
| 击穿强度, $\text{KV}/\text{mm}$           | 51.3               | GB1046-70        |
| 介电系数                                  | 2.18               | GB1045-70        |
| 介电损耗, (50 赫), 常温                      | 0.0172             | GB1045-70        |

(2) 折叠法对 PEK 进行韧性考查, 结果见表 3。Attwood<sup>[7]</sup> 曾用折叠法考查聚芳醚酮的韧性, 以折叠 6 次不发生可见开裂为韧性通过。我们制备的 PEK 折叠次数大多在 6 次以上, 表明树脂具有较好的韧性。

表 3 折叠法试验

| 薄膜厚度<br>(mm) | 第一次<br>折叠次数 | 第二次<br>折叠次数 | 总次数 | 薄膜厚度<br>(mm) | 第一次<br>折叠次数 | 第二次<br>折叠次数 | 总次数 |
|--------------|-------------|-------------|-----|--------------|-------------|-------------|-----|
| 0.094        | 19          | 10          | 29  | 0.164        | 6           | 7           | 13  |
| 0.120        | 16          | 21          | 37  | 0.185        | 5           | 8           | 13  |
| 0.132        | 10          | 11          | 21  | 0.200        | 6           | 4           | 10  |
| 0.140        | 8           | 14          | 22  | 0.218        | 6           | 5           | 11  |
| 0.145        | 10          | 13          | 23  | 0.230        | 7           | 10          | 17  |
| 0.156        | 8           | 5           | 13  | 0.273        | 6           | 7           | 13  |
| 0.160        | 5           | 8           | 13  | 0.338        | 6           | 4           | 10  |

(3) PEK 抗溶剂,耐化学腐蚀性突出。从表 4 可见,除浓硫酸和二氯乙酸少数试剂外,PEK 不溶于其它任何有机溶剂及酸、碱溶液。

表 4 PEK 与聚砜的抗溶剂、耐化学腐蚀试验

| 试 剂     | 结 果   |       | 试 剂  | 结 果       |       |
|---------|-------|-------|------|-----------|-------|
|         | 聚 砜   | PEK   |      | 聚 砜       | PEK   |
| 30%盐酸   | 无 变 化 | 无 变 化 | 丙 酮  | 发白,不透明,发皱 | 无 变 化 |
| 30%硝酸   | 无 变 化 | 无 变 化 | 甲 苯  | 部分溶解      | 无 变 化 |
| 30%氢氧化钠 | 无 变 化 | 无 变 化 | DMF  | 全部溶解      | 无 变 化 |
| 70%醋酸   | 无 变 化 | 无 变 化 | 二甲亚砜 | 部分溶解      | 无 变 化 |
| 70%乙醇   | 无 变 化 | 无 变 化 | 三氯甲烷 | 全部溶解      | 无 变 化 |
| 10%草酸   | 无 变 化 | 无 变 化 |      |           |       |

(4) PEK 的热分解曲线如图 5 所示。PEK 具有与聚砜相似的热稳定性,热分解温度(失重 5%时)为 500℃。

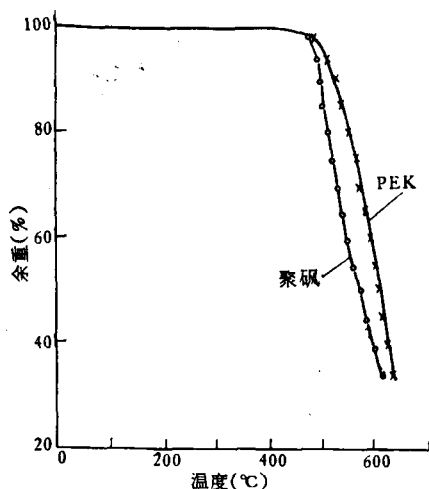


图 5 PEK 与聚砜的热失重曲线

○—○ 聚砜    ×—× PEK

综上所述,用 1,2-二氯乙烷为溶剂,可以在一般温和的条件下制备 PEK。用硝基苯脱催化剂提纯 PEK 是一条有效、经济的途径。PEK 具有良好的机械性能、热性能和优异的电性能,特别在耐溶剂、抗腐蚀能力方面表现突出,是值得研究、开发的一种新材料。国外有将 PEK 作为高强度、抗蠕变,耐热、耐油、耐气候、耐放射性等材料加以开发;有用制造特殊场合用的电线、电缆绝缘被覆、飞机部件等;定向拉伸薄膜可以做 H 级绝缘材料和柔软印刷电路材料。

**致谢** 红外光谱承武汉大学化学系红外光谱组协助;电性能承东方绝缘材料厂检验科协助。一并致谢。

## 参 考 文 献

- [1] USP 3, 065, 205, 1962.
- [2] USP 3, 442, 857, 1969.
- [3] BP 1,340, 710, 1973.
- [4] BP 1, 305, 852, 1973.
- [5] BP 1, 348, 556, 1974.
- [6] アイ・シー・アイジャパン(株)開発部, *Plastics Age*, **1981**, 27(10).
- [7] Attwood, T. E., et al., *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **1979**, 20, 191.
- [8] Swedo, R. J. and Marvel, C. S., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **1977**, 15, 683.
- [9] Niume, K., et al., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **1977**, 15, 283—86.
- [10] Olah, G. A., "Friedel-Crafts and Related Reactions", John Wiley and Sons Ltd., London, **1964**, 3, 1014—1020.

## PREPARATION AND PROPERTIES OF THE AROMATIC POLYETHER-KETONE

Qu Xiuning, Zhang Shicun, Liu Liangyan and Zhao Bin  
(*Institute of Chemistry, Hubei Province*)

### ABSTRACT

A high molecular weight aromatic polyether-ketone has been prepared by polycondensation of diphenyl ether with *m*-phthalyl chloride under conventional conditions. Ethylene dichloride was chosen as the media and aluminum chloride as the catalyst in the polycondensation. It was found that the remainder of aluminium chloride in the product was conveniently removed by treating the reaction mixture with nitrobenzene. Analysis of infrared spectra indicates that not only para-but also orthopositions of the benzene rings of the aromatic ether take part in the polycondensation. The chief properties of the polyether-ketone are listed.