

聚芳醚醚酮和磺化聚芳醚醚酮的热分解动力学*

霍瑞贞** 罗远芳** 梁理侃** 金熹高

(中国科学院化学研究所高分子物理开放实验室, 北京 100080)

Karasz, F. E.

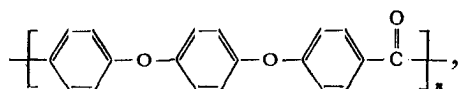
(美国麻省大学高分子系, 安城 01003)

摘 要

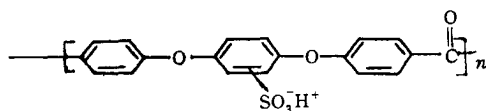
用热重法 (TG) 研究了聚芳醚醚酮 (PEEK) 和磺化改性的聚芳醚醚酮 (S-PEEK) 的热分解动力学, 计算了热分解动力学参数, 结果表明 PEEK 及 S-PEEK 的热分解符合无规引发裂解模型。进一步考察了磺化对 PEEK 热分解的影响, 结合温度程序裂解色谱-质谱结果, 探讨了 S-PEEK 的 TG 曲线上呈现二个失重台阶的意义。

关键词 聚芳醚醚酮、磺化、热分解、动力学、热重法、裂解色谱-质谱

聚芳醚醚酮 [Poly (aryl ether ether ketone) PEEK] 其结构为:



是一种新型高技术高分子材料, 具有极为优良的热稳定性, 耐强辐射和溶剂性、高度绝缘和机械物理性能, 又可熔融加工等特点, 显示出引人注目的应用前景。虽然 PEEK 问世尚不足 10 年, 现已成功地用于诸如空间、航空和核工业等重要部门^[1]。PEEK 进行磺化改性, 可在二个醚键之间的苯环上引入磺酸基, 得到磺化聚醚醚酮 (S-PEEK)^[2]:



S-PEEK 将是一种高性能的功能高分子材料, 如用于耐高温离子交换树脂、反渗透膜等, 目前正在开发中。作为新型的耐高温材料, 无论 PEEK 还是 S-PEEK, 其热分解行为对材料的研制、加工、开发和应用均具有重要意义, 但目前还缺乏详细报道^[3-5]。本工作用热重法 (TG) 研究了 PEEK 和 S-PEEK 的热分解动力学性质, 计算了静态与动态分解过程中的动力学参数 (反应级数, 活化能、反应速率常数和频率因子)。结果表明, PEEK 和 S-PEEK 的热分解均符合无规裂解模型。由此还研究了磺化对 PEEK 热分解的影响。

* 1989 年 1 月 9 日收到;

** 客座研究员, 华南理工大学化学系, 广州。

S-PEEK 的 TG 曲线在低温区出现了一个新的失重台阶,并随磺化度变化。与相应温度下的程序裂解色谱-质谱 (PGC-MS) 结果对照,表明低温区失重与磺酸基取代结构部分热降解有关,而第二失重台阶则是 PEEK 主链断裂为主的热分解过程。

实 验 部 分

样品 PEEK-39 树脂,ICI 公司实验室产品,灰白色粉末, $[\eta] = 0.99 \text{ dl/g}$, $T_m = 340^\circ\text{C}$ 。使用前 180°C 真空干燥 8 小时。

磺化 PEEK 树脂溶于 94~100% 浓硫酸,室温磺化。以树脂浓度、硫酸浓度和反应时间控制磺化度。磺化后用水沉淀,反复洗涤除尽游离酸,真空干燥。磺化度用元素分析和浊度滴定法测定,以每个 PEEK 重复单元中取代磺酸基团数 X_s 表示^[2]。本工作选用三种磺化度样品:高磺化度 (HS, $X_s = 0.72$) 中磺化度 (MS, $X_s = 0.32$) 和低磺化度 (LS, $X_s = 0.04$) PEEK,均为浅黄色粉末。

热重法 各种恒定温度和不同升温速率时的 TG 曲线用 DuPont 1090 热重仪测得。氮气流速 90 ml/min , 样品用量 3—4 mg。

温度程序裂解色谱-质谱 用 CDS 190 快速裂解器 ($20,000^\circ\text{C/s}$),从 490°C 至 920°C ,裂解 10 s 后升高温度重复进行,进样量 0.1 mg,裂解器直接与 GC-MS 系统联结: HP 5880A 色谱仪, HP 3888 数据系统, HP OV-101 高效熔结石英毛细柱 ($15 \text{ m} \times 0.2 \text{ mm i.d.}$),柱温 $50(2 \text{ min}) - 230^\circ\text{C}(5 \text{ min})$, 8°C/min 。载气高纯氮, 1:50 分流, FID 检测; Finnigan Mat 1020 质谱仪, EI 源, 70 eV , $M/e = 33 - 400$, 2 秒。

结 果 与 讨 论

1. PEEK 的热分解动力学性质

(1) 恒温(稳态)法 样品分别在 $545, 560, 575$ 和 590°C 热分解,记录样品的百分失重曲线如图 1。假设 PEEK 的热分解符合无规引发分解模型,以及其最小不挥发聚合度为 2,则热分解挥发速率 $d\alpha/dt$ 以及它的极大值 $(d\alpha/dt)_{\max}$ 分别可简化为^[6,7]:

$$d\alpha/dt = 2k(\alpha^{\frac{1}{2}} - \alpha) \quad (1)$$

$$(d\alpha/dt)_{\max} = k/2 \quad (2)$$

式中 α 和 k 分别为转化率和速率常数。 $(d\alpha/dt)_{\max}$ 可由 TG 曲线实测,由此得到速率常数,如表 1。由 k 值和式 (1)

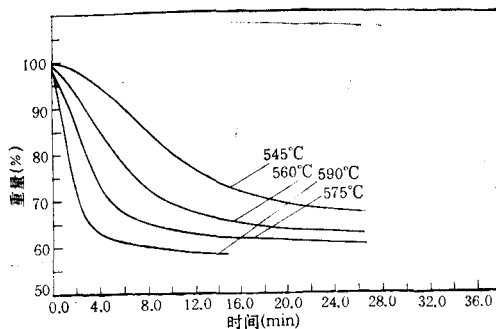


图 1 PEEK 在不同温度下的热重曲线

可以算出 $d\alpha/dt$ 与 α 关系的理论值,如图 2 (左)中虚线所示,与实验值(实线)相比,两者对各测试温度都很好相符。这一结果表明: PEEK 的热分解过程属于无规引发裂解的模式。从图 2 (左)还看出,当转化率较低和接近最大值时,实验结果与理论曲线略有偏离,这可能是在热分解初期伴随热交联等反应,而后期还有碳化学复杂过程,因而不完全符合无规热分解模式。

表 1 PEEK 恒温热分解速率常数

分解温度, °C	$(d\alpha/dt)_{\max}$	$k, (\text{min}^{-1})$
545	0.026	0.054
560	0.042	0.084
575	0.070	0.140
590	0.175	0.350

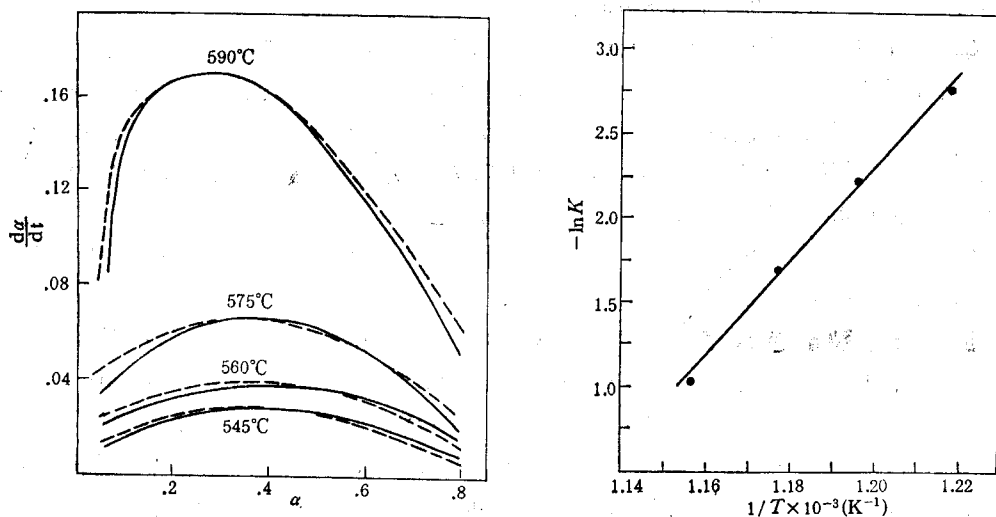
图 2 PEEK 恒温热分解挥发速率与转化率关系(左)
 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图(右)

图 2(右)是 $\ln k$ 对 $1/T$ 的 Arrhenius 作图, 由此求得 PEEK 热分解的总活化能 $E_a = 237.6 \text{ KJ/mol}$, 指数前因子 $A = 6.72 \times 10^{13} / \text{min}$, 直线的线性相关系数为 0.985.

(2) 动态(等速升温)法 如果仍以无规引发热分解模式来考虑, 对于动态热分解, $d\alpha/dt$ 可写作:

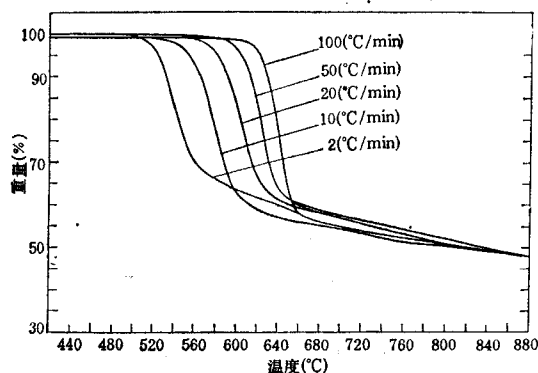
$$d\alpha/dt = d\alpha/dT \cdot dT/dt \quad (3)$$

并结合式(1), 用 Doyle 近似, 有^[6]:

$$\begin{aligned} & \log [\log (1 - \alpha^{1/2})^{-1}] \\ &= \log (AE/2.3R\beta) - 2.315 \\ & \quad - 0.457E/RT \end{aligned} \quad (4)$$

式中 β 即升温速率 dT/dt . 对于不同的 α 值, 以 $\log \beta$ 对 $1/T$ 作图, 则应得到一组平行直线, 这就是 Ozawa 作图^[3].

图 3 是 PEEK 在 β 分别为 2, 10, 20, 50

图 3 PEEK 的动态 TG 曲线
A:2, B:10, C:20, D:50, E:100°C/min

和 100°C/min 时所得 TG 曲线. 从图 3 可测量不同 α 值对应的 T , 以 $\log \beta$ 对 $1/T$ 作图, 结果如图 4 (左). 这是从实验数据所得 Ozawa 图, 显示相互平行的直线关系, 表明 PEEK 在各热分解阶段(转化率)机理相同, 均符合无规引发分解模型, 只有当失重后期(最

高转化率),直线的斜率略有偏离,可能与碳化有关。热分解活化能可由图 4(左)的斜率算出,其值为 $E_d = 232.2 \text{ kJ/mol}$,与稳态法结果十分吻合。用 Coats-Redfern 方法还可

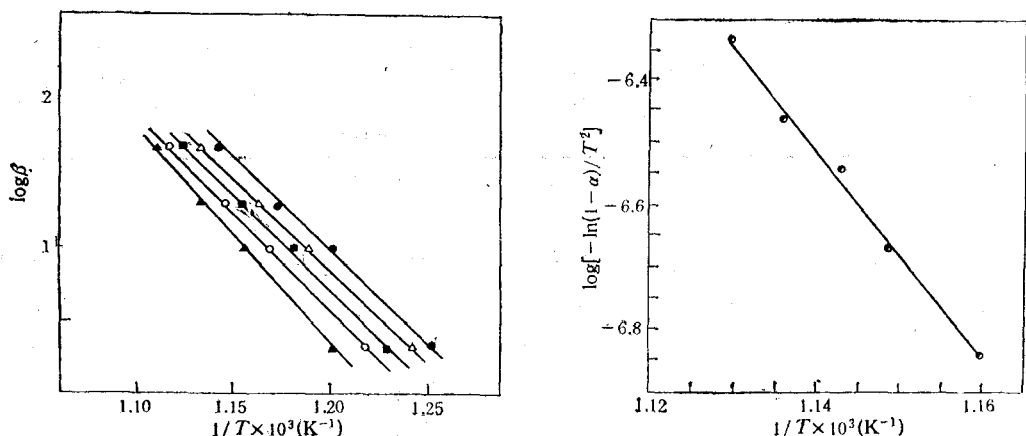


图 4 PEEK 动态热分解的 Ozawa 作图(左)

$\log[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ 对 $1/T$ 作图(右)

α : (○)0.05, (△)0.10, (■)0.15, (○)0.20, (△)0.30.

以计算反应级数^[9]:

$$d\alpha/dt = k(1-\alpha)^n \quad (5)$$

当 $n = 1$ 时:

$$\log \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \log \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \cdot \frac{-E}{2.3RT} \right] \quad (6)$$

即以 $\log[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ 对 $1/T$ 作图,对于一级反应能到直线。图 4(右)是以 $\beta = 20^\circ\text{C/min}$ 为例, PEEK 的 Coats-Redfern 作图。显然呈很好的线性关系,因此可确定 PEEK 的热分解为一级反应。

2. S-PEEK 的热分解动力学

用与上节同样的方法,对不同磺化度样品进行恒温 and 等速升温 TG 测定,发现它们与 PEEK 的结果有明显差别。图 5 是 $\beta = 20^\circ\text{C/min}$ 时的一组动态 TG 曲线。首先可以看出:磺化后 PEEK 的热稳定性明显降低。PEEK 的起始热分解温度高达 580°C ,而 MS-和 HS-PEEK 的起始热分解温度依次降至 340 和 330°C 左右。再则,PEEK 的 TG 曲线只有一个失重台阶,而 S-PEEK 的 TG 曲线在低温区呈现一个新的失重台阶,且第一台阶的失重百分数随磺化度增加而增加,但曲线趋向平衡的温度,对 MS-和 HS-PEEK 却几乎一致,均在 485°C 附近。S-PEEK 的第二失重台阶在接近平衡时逐渐趋向于一定的失重百分数上,与之相对应的温度与 PEEK 基本一致,如图 5 和表 2 所示。

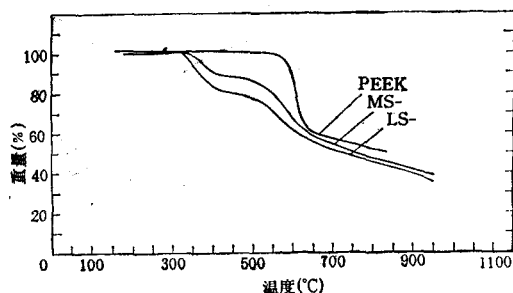


图 5 PEEK 和 S-PEEK 的动态 TG 曲线比较
($\beta = 20^\circ\text{C/min}$)

表 2 S-PEEK 与 PEEK 的动态 TG 结果 ($\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$)

样 品	第一失重台阶				第二失重台阶			
	$T_{D,ini}$	$T_{D,max}$	$T_{D,equ}$	E_d	$T_{D,ini}$	$T_{D,max}$	$T_{D,equ}$	E_d
HS	329.7	345.9	485.0	114.9	515.0	564.4	624.0	234.4
MS	340.6	373.2	485.5	123.5	530.0	578.4	625.0	236.6
PEEK	—	—	—	—	581.4	603.7	627.0	235.0

$T_{D,ini}$, $T_{D,max}$, $T_{D,equ}$ 分别为热分解起始温度, 最大失重速率温度和失重平衡温度, $^\circ\text{C}$; E_d 为热分解活化能, KJ/mol .

上述结果表明: S-PEEK 的热分解包括二个过程: 第一阶段是与磺酸基团取代有关的热分解, 第二阶段则可能是与 PEEK 类似的主链断裂过程. 为了进一步了解其热分解模式, 用与上节相同的方法作热分解动力学分析, 以 MS-PEEK 为例, 图 6 是在低温区 (相当于第一失重台阶) 恒温热分解的挥发速率与转化率关系, 发现实验结果 (实线) 与无规降解模型 (虚线) 也能很好地符合, 只是在分解初期与理论曲线的偏差比 PEEK 大. 说明在实验温度范围内, S-PEEK 的低温区热分解符合无规引发机理, 而由于磺酸基团的热稳定性较差, 分解初期伴随磺酸根的消去, 导致与模型有一定的偏离. 图 7 是 MS-PEEK 动态热分解 ($\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$) TG 曲线上二个台阶分别用 Ozawa 方法处理的结果, 二者的 Ozawa 作图都得到

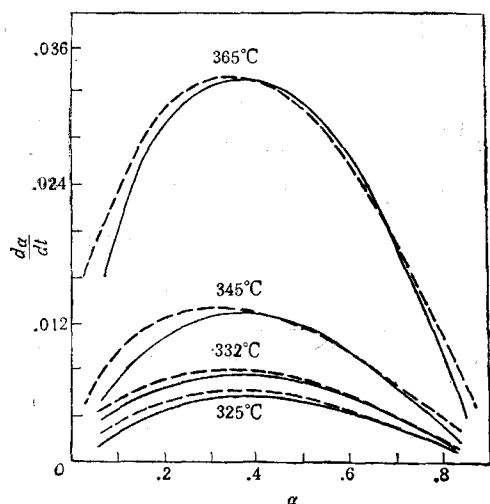


图 6 MS-PEEK 恒温热分解动力学关系

一组平行直线, 表明二个失重台阶均属无规分解过程. 而对于第一失重台阶, 在热分解初期 ($\alpha = 0.02$, 图 7-右) 直线斜率略小,

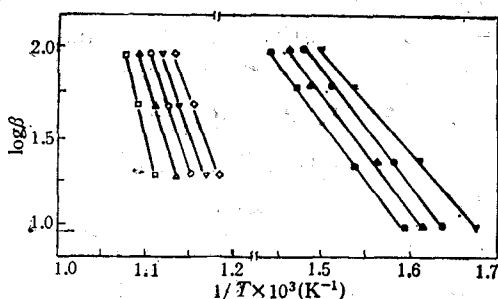


图 7 MS-PEEK 动态 TG 的 Ozawa 作图

右: 第一失重台阶, 左: 第二失重台阶

α : (∇)0.020, ($\bullet$)0.045, ($\blacktriangle$)0.065, ($\blacksquare$)0.095, ($\diamond$)0.250, (∇)0.280, ($\circ$)0.320, (Δ)0.340, ($\square$)0.370.

表明与模型有一定偏离, 这与恒温 TG 结果一致; 对于第二失重台阶, 在热分解后期 ($\alpha = 0.37$, 图 7-右) 直线斜率偏大, 这现象又与 PEEK 的热分解相似 (图 4-左). 总之, S-PEEK 之动态 TG 结果的动力学分析结果与恒温法完全一致.

从图 7 二组直线的斜率还可计算二个失重台阶的热分解活化能. 以 $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 为例, 结果如表 2, 并看出: 第一失重台阶的热分解活化能大大低于第二失重台阶, 并且随磺化度增加而减小; 第二失重台阶区的 E_d 值对不同磺化度样品则相互比较接近, 并与

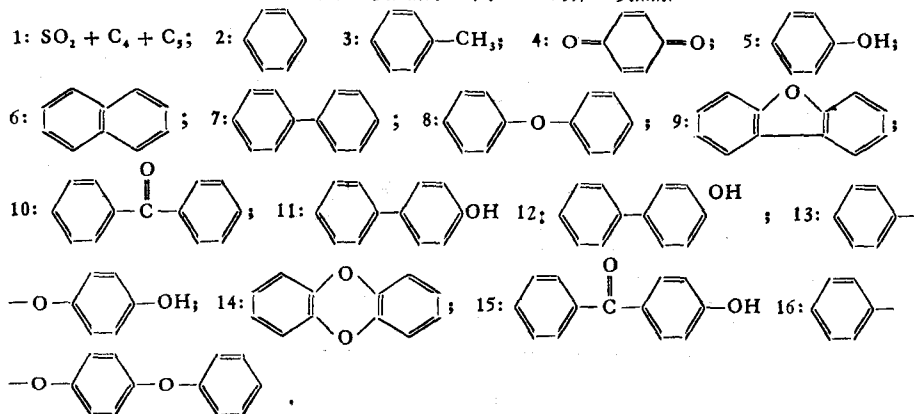
PEEK 的 E_a 值相当,这也说明两个阶段有不同的分解历程,与前面分析一致。

3. S-PEEK 热分解作用的讨论



图8 MS-PEEK 的温度程序裂解谱图

上: 490°C, 第一次热解; 下: 920°C, 第二次热解



为了阐明 S-PEEK 两个热分解过程的本质,分离和鉴定热分解产物是十分重要的,为此用温度程序裂解色谱-质谱方法,研究了相当于两个热失重台阶温度的分解产物及其分布:样品先在 490°C (相当于 TG 曲线第一失重台阶后部) 裂解 10 秒,用直接联结的高分辨色谱系统分离和质谱鉴定多种裂解产物;然后在 920°C 再次裂解 10 秒,同样用 PGC-MS 方法分析。所得裂解谱图如图 8,裂解产物的质谱鉴定结果则标在相应的峰旁。

作者已报道了 PEEK 的 PGC-MS 结果^[10],指出 PEEK 在 490°C 加热未鉴出任何裂解产物(当然也无热失重,如图 3 和 5);而在 920°C 裂解,可得到各种芳族裂解产物和低聚体,其中最强峰为酚,其它有单芳环和多芳环的醚、酮以及酚,这些产物与 PEEK 分子结构有较好对应关系,表明 PEEK 的分解自芳酮和芳醚键断裂开始,并发生芳环 CH 上的氢转移,此外还有重排、成环等作用,生成二苯呋喃等杂环化合物。MS-PEEK 在 490°C 裂解后谱图上已有相当量的产物峰,其中除了磺酸根分解而形成的 SO₂ (图上未标出)和酚以外,主要特征产物为 4-羟基苯醚、1,4-二酚基苯等(图 8-上)。前面已经提到:PEEK 的磺化仅仅发生在二个醚键之间的苯环上^[2],从 S-PEEK 的分子结构看,490°C 裂解的特征产物都是与磺酸基取代有关链段分解的结果,如下式所示(粗黑框内裂片与裂解谱图对应)。定量测定结果还表明,这些裂片的产率随磺化度增加而增加^[10]。显然,S-PEEK 动态热重曲线上的第一失重台阶应与磺酸基取代有关。结合动力学模型分析可以推论:由于磺酸基强烈的吸电子特征,使相应的芳醚和芳酮键弱化,在较低温度区导致 S-PEEK 开始部分热分解并伴随磺酸基的消去,生成与磺酸基取代链段有关的特征裂解产物。

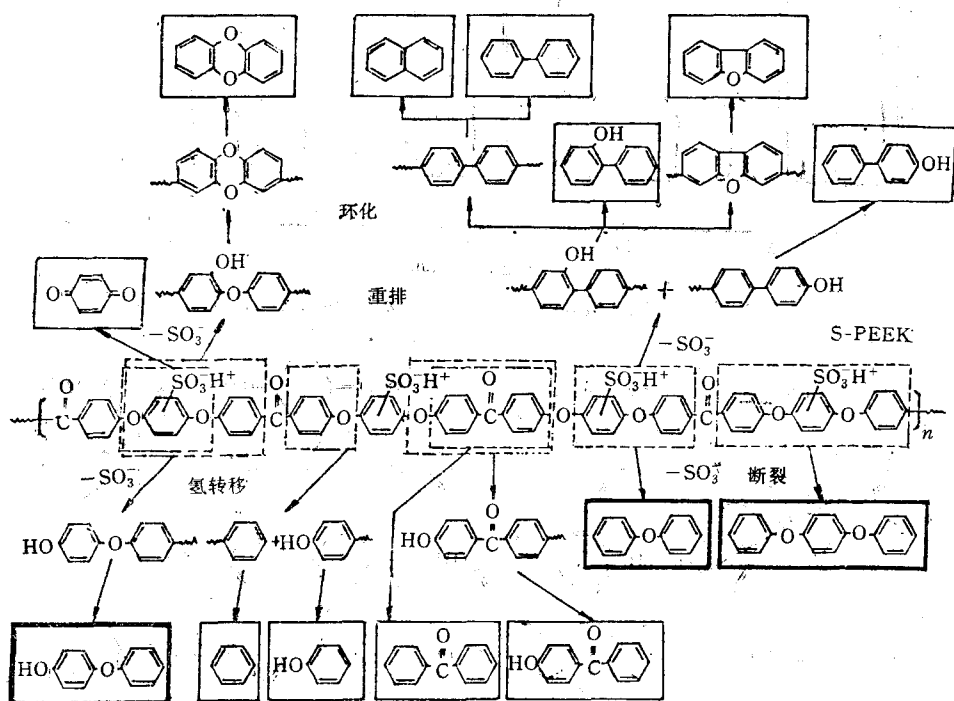


图 9 S-PEEK 的热分解模式。

S-PEEK 在 490℃ 裂解 10 秒后再次在较高温度下裂解, 所得裂解产物已不含 SO_2 , 其基本组成与 PEEK 在相同温度下裂解一致(定量分布则不同)^[10], 如图 8-下. 再考虑到 S-PEEK 之 TG 曲线第二失重台阶区的热分解模式和活化能都与 PEEK 一致, TG 曲线后部也趋于重合(图 5), 可以认为这是与 PEEK 主链无规断裂相似的热分解过程.

致谢 PGC-MS 实验得到公安部第二研究所刘淮滨、李玉兰, 清华大学汪昆华的帮助, 谨致谢忱.

参 考 文 献

- [1] Righy, R., *Adv. Polym. Technol.*, **1983**, 2, 163.
- [2] Jin, X. G., Bishop, M. T. Ellis, T. S. and Karasz, F. E., *British Polym. J.*, **1985**, 17, 4.
- [3] Hay, J. N. and Kemmish, O. J., *Polymer*, **1987**, 28, 2407.
- [4] Prime, R. B., *J. Polym. Sci., Polym. Letters*, **1986**, 24, 641.
- [5] Yelton, R. O., Shell, T. L., and Whitaker, R. B., Report, MLM-3331, Order No. DE86006325, Avail NTIS, USA, 1986.
- [6] Reich, L. and Stivala, S. S., *Elements of Polymer Degradation*, McGraw-Hill, New York., 1971.
- [7] Radhakrishnan, T. S. and Rao, M. R., *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **1986**, 9, 309.
- [8] Ozawa, T., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1965**, 38, 1881.
- [9] Coats, A. W. and Redfern, J. P., *Nature* (London), **1964**, 201, 68.
- [10] Luo, Y. F., Huo, R. Z., Zhong, P. H. and Jin, X. G., Proc. 3rd. China-Japan Joint Symp. Anal. Chem., (Hefei), **1988**, p. 225.

KINETIC STUDIES ON THERMAL DEGRADATION OF POLY (ARYL ETHER ETHER KETONE) AND SULFONATED POLY (ARYL ETHER ETHER KETONE) BY TG

HUO Ruizhen, LUO Yuanfang, LIANG Likan

JIN Xigao

(South-China Institute of Technology, Guangzhou)

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

Frank E. Karasz

(Dept. of Polym. Sci. Engr., Univ. of Mass., USA)

ABSTRACT

The kinetics of thermal degradation of poly (aryl ether ether ketone) and sulfonated PEEK was studied by isothermal and dynamic thermogravimetry. The results calculated from the kinetic models based on random initiation followed by rapid disproportionation and termination were in good agreement with the experimental data. The overall activation energy for the degradation was found to be 235 KJ/mol. The effect of sulfonation on thermal degradation was also mentioned. It is noted there are two weight loss steps in the dynamic TG curves for S-PEEK. Compared with the temperature programming PGC-MS data, the thermal degradation behaviour of S-PEEK was discussed here.

Key words Poly (aryl ether ether ketone), Sulfonation, Thermal degradation, Kinetics, Thermogravimetry, Pyrolysis gas chromatography-Mass spectrometry