

含间位取代苯基聚醚酮酮的结晶 与晶体结构研究*

柯扬船 吴忠文 郑玉斌

(吉林大学化学系 长春 130023)

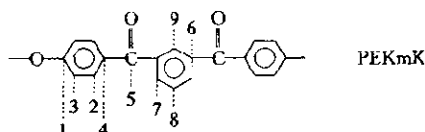
杨德才

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室 长春 130023)

摘 要 通过差示扫描法(DSC)及广角X-射线衍射(WAXD)技术研究了含间位取代苯基聚醚酮酮(PEKmK)的结晶行为与晶体结构. X-射线结果表明, 从熔融态及玻璃态结晶时, PEEKmK 只有一种晶型, 其晶胞参数为: $a = 0.7672\text{nm}$, $b = 0.6149\text{nm}$, $c = 1.599\text{nm}$. DSC 结果表明, PEEKmK 热分析曲线都出现了熔融双峰, 低熔融峰(DOWN)热焓占总热焓 4~7%, 它源于初始结晶形成的同一晶型不同厚度片晶. 低熔融峰在 250℃ 以上结晶转化成高熔融峰(I), PEEKmK 平衡熔点为 295℃.

关键词 含间位取代苯基聚醚酮酮, 熔融双峰, 热分析, X-射线衍射

自从抗高温、耐酸碱的高性能材料聚醚醚酮(PEEK)商品化(商品名 APC-2)后, 对其新品种类聚芳醚酮的开发也广泛开展起来, 如聚醚醚酮酮(PEEKK)及本文所研究的含间位结构聚醚酮酮(PEKmK 等). PEEKmK 的分子链重复单元为:



与 PEEK 相比, PEEKmK 具有与之相似的晶体形态及相似的分子链(锯齿链)^[1-3], 但显著不同的是 PEEKmK 中引入了部分间位取代羰基, 分子链线性度和对称性也因之下降. 在 PEEK 大量分析研究中, 对其 DSC 曲线上的熔融双峰归属问题争论已久^[3-5], 这些解释归结为: 1. 熔融双峰源于不同的晶体结构; 2. 源于不同厚度的片晶. PEEK 的形态研究还表明, 低温结晶时, 其球晶中或多或少地分布着无规的片晶^[3-5], 而其在高温结晶时却发现与低温不同的形态——单一的第二形态(而晶胞参数都相同)^[3-5].

以上问题和发现有一定的普遍意义, 因此本文利用 DSC 及 WAXD 技术对 PEEKmK 的结晶行为和晶体结构进行深入研究.

* 1995-08-10 收稿; 1996-01-23 修稿; 中国科学院高分子物理联合开放实验室资助课题

1 实验部分

1.1 材料与样品

PEKmk 是自制样品,是用二苯醚和间苯二甲酰氯在无水三氯化铝和 1,2-二氯乙烷(DCE)中聚合而成^[5],所得分子量 $M_w = 6000 \sim 25000$.选取其中 $M_w = 6000$ 的样品作为本文研究对象. PEKmk 粉末熔融淬火样品在 180、200、220、230、240 和 260℃ 等温结晶不同时间,得到从玻璃态结晶样品. PEKmk 粉末熔融后迅速退火至 250、240、230、220 和 180℃ 等温结晶 1 h,得到从熔体结晶样品. PEKmk 无定形样品在溶剂 1,2-二氯乙烷中结晶 4 d,得到从溶剂结晶的样品.

1.2 实验技术

PEKmk 分子结构经红外 IR 表征^[6], ^{13}C -NMR 测试条件:采样时间 0.5 s,脉冲延迟 0.5 s,脉冲角 45°,累加次数 64913,溶剂 D_2SO_4 ,结果如下(图见 PEKmk):

碳原子(C):	1	2	3	4	5	6	7	8	9
化学位移(σ)	166.0	121.2	139.7	127.1	203.2	141.0	135.5	132.9	132.9

PEKmk 热分析在 DuPont-910DSC 仪上进行,扫描速度 10~20 °C/min,扫描范围 50~450℃,样品在光学天平 DT-100A 上(精度 0.0001 g)称重为 3~7mg, N_2 气氛下测试. 其 WAXD 测试仪为 Regaku D/max RA 12KV(转靶),扫描范围 5~50°,步宽 0.05;部分样品在 PW1700 机上测定,并以其联机程序经最小二乘法计算 PEKmk 晶胞参数. DSC 定量分析经 In、Zn 标样校正;X-射线衍射峰位经过 Si 单晶标样校正.

2 结果与讨论

2.1 PEKmk 晶体结构

PEKmk 粉末样品熔点 $284^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$,粉末样品 WAXD 峰形与 PEEK 类似^[4,5,8],但前者在 $20.7^\circ(2\theta)$ 的衍射峰位消失了,其它峰位出现复杂化(如 $2\theta = 13 \sim 16^\circ$ 峰及 $2\theta = 27 \sim 29^\circ$ 峰的重迭等).显然,PEKmk 分子的间位取代苯基引入的非对称因素使其分子链在晶胞中充填困难,晶体不完整,进而导致峰形复杂. Lovinger 等^[4,5]及 Ho^[3]等分别研究 PEEK 及 PEKmk 晶体形态已表明,结晶条件改变时,样品结晶形态(如片晶)有一定变化,但其正交晶系性质未变.因而,仍可按正交晶系来研究 PEKmk 的晶体结构. PEKmk 的粉末衍射图与其从熔融态结晶(见图 1)的衍射图相似.按正交晶系 Pbcn 空间群及双分子链模型(一根分子链在晶胞中心,晶胞 4 个角上各有 1/4 分子链,见图 2, B)拟合计算 PEKmk 粉末衍射的晶胞参数,并根据校正的衍射峰位经拟合计算使各峰位指标化(见图 1),得到晶胞参数:

$$a = 0.7672\text{nm}, \quad b = 0.6149\text{nm}, \quad c = 1.599\text{nm}$$

上述 C 轴相当于一个亚晶胞内为一个化学重复单元(3 个苯环).

2.2 PEKmk 从熔体和溶剂等温结晶

聚合物结晶理论^[7]认为在低温(如接近玻璃化转变时),晶体形成易受不易流动的分子限制,且形成的晶体尺寸不一、完整性低.如 PEEK 在低温下成核无序参数较大、晶格畸变严重^[8],与之比较,PEKmk 由于间位取代苯基的引入,其醚酮桥键在结晶学上肯定

是非等效的,这种非对称要素使 PEKmk 实际上不能形成微米级单晶^[3],晶体尺寸具有多分散性.其不同结晶温度下熔体等温结晶 X-射线结果(图 1),进一步表明结晶温度升高时也未改变其结晶完整($2\theta=20.7^\circ$ 峰始终不出现), (003) 晶面和 (011) 晶面随结晶温度下降,强度变弱趋势明显, (020) 和 (211) 晶面则逐渐靠近.这些峰位变化可认为是片晶形态变化的反映.但 PEKmk 所有 X-射线衍射(图 1)都明确表示其只有一种晶型,并未有新的峰位产生,这为解释其 DSC 曲线上出现的熔融双峰提供了有力证据. PEKmk 片晶形态变化直观地反映在 DSC 曲线上的熔融双峰,在低温区出现的称低熔峰(Down),而在高温区出现的称上熔融峰(I).从熔体结晶时,这两种峰的变化趋势与其从玻璃态结晶趋势相同,低熔融峰(Down 或 D)随结晶温度升高逐渐向 I 峰靠近.而 I 峰随结晶温度变化很小,定量分析各熔融峰热力学参数,表明 D 峰热焓只占总热焓 6~7% (比 PEEK 的 4%^[9]稍高),即只占总热焓很少一部分,由 X-射线结果(见图 1)可认为这部分热焓不是由新的晶型产生的.将上述 D、I 峰值对结晶温度 T_c 作图如图 3 示,将 T_D 和 $T_m(I)$ 曲线外推与 Hoffman-Weeks 曲线相变($T_m=T_c$),得到平衡熔点 $T_m^*=295^\circ\text{C}$. T_D 、 T_m 曲线相交且对应同一平衡熔点也是 D、I 峰属同一晶型的反映.结合 PEEK 的熔融双峰规律^[4,5,8,9],认为产生 PEKmk 熔融双峰的原因是同一晶型不同厚度片晶即片晶不同分布(Gaussian)分布所致,其片晶形态模型如图 2 所示.将 PEKmk 无定形片置二氯乙烷中室温等温结晶 96 h 的 X-射线峰形与图 1 类似,即也未有新的晶型出现.

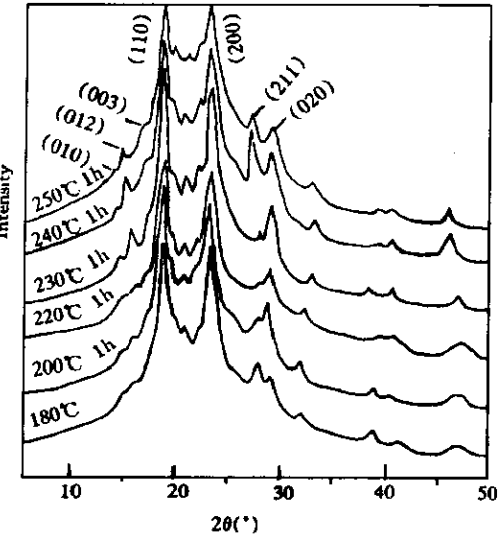


Fig.1 WAXD pattern of PEKmk crystallized at different temperatures for 1h from melt

2.3 PEKmk 从玻璃态结晶

图 2 所示的 PEKmk 片晶 Gaussian 分布模型可以从玻璃态结晶进一步验证和解释, PEKmk 从玻璃态结晶时,主要峰位 (110) 、 (200) 、 (211) 随 T_c 变化较小, (010) 、 (011) 、

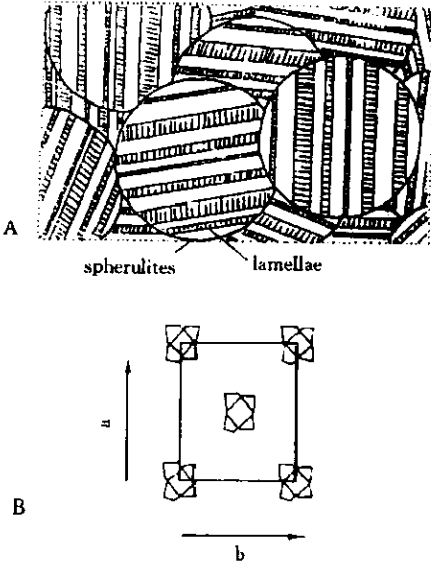


Fig.2 The morphology(A) and unit cell (B) for PEKmk

(003)和(020)面峰位变化虽小,其峰强度随 T_c 变化较大,但都没有新的峰位产生,这与图 1 的峰形结果很类似.这些峰的变化只是片晶形态随结晶温度变化的反映.

图 4 是上述结晶样品 DSC 扫描结果,其 D 峰热熔占总热熔 6.6~7.1%, $T_c \leq 240^\circ\text{C}$ 时,随 T_c 升高,D 峰向 I 峰趋近, $T_c > 240^\circ\text{C}$ 时,D、I 峰完全重合.在 $T_c = 260^\circ\text{C}$ 时,双熔融峰重合说明 D 峰所对应的片晶主要是较薄片晶,因而熔点稍低,片晶熔点为^[7,8]:

$$T_m = T_m^* (1 - 2\sigma_e / \Delta H \cdot L) \quad (1)$$

式中, σ_e , 片晶表面自由能; ΔH , 片晶熔融热焓; L , 片晶厚度. 低温结晶时,薄片晶形成几率大, L 较小,熔点较低,球晶中有更多无规片晶可以看到^[3,8](图 2, A). 随 T_c 升高,不同厚度片晶分布趋于单一,片晶形态完整,故 D 峰熔点较高,解释了随 T_c 升高,D 峰向 I 峰靠近的事实,即图 2 模型是正确的.

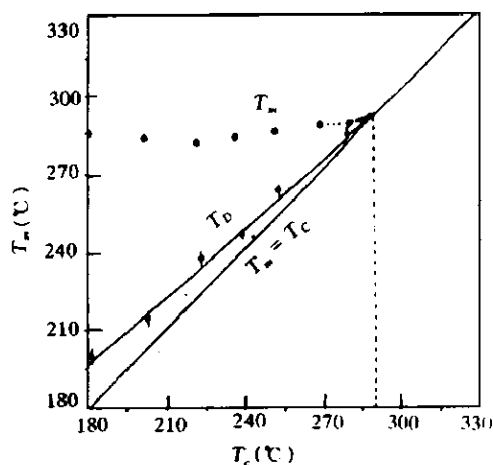


Fig. 3 The Hoffman-Weeks plot of PEKmk equilibrium melting point

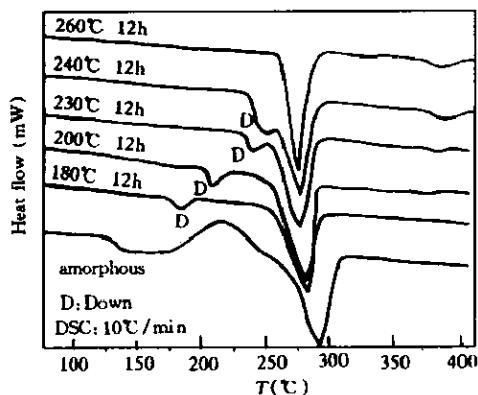


Fig. 4 DSC curves of PEKmk crystallized at different temperatures for 12 h from glass state

2.4 PEKmk 延时等温结晶

选取 PEKmk 从玻璃态等温结晶的温度为 $T_c = 180^\circ\text{C}$ 和 250°C , 在此结晶条件下延长结晶时间,其 DSC 结果如图 5、6 所示. 图 5 的结果强烈显示,D 峰随结晶时间延长变化很小,此时以薄片晶分布为主(见图 2, A),故 T_D 较低(见式(1)). 定量分析图 5 结果表明,低熔融峰热焓占总热焓的 4.5~7.0%, 随 T_c 升高, D 峰位和热焓,在低温结晶畸变度大^[4-6]及薄片晶分布多难以转化为均一片晶所致,即使 $t = 32$ h 亦如此(见图 5). 但,结晶温度 T_c 为 250°C 时,情况发生很大变化(见图 6),由于 T_c 与 I 峰值接近,结晶时间延长时,D 峰与 I 峰靠近而重合的趋势十分明显,强烈显示在高结晶温度下延时结晶时,不规则分布的片晶逐渐趋于均一分布的过程, $t = 32$ h 时,D、I 峰已不能分辨,可认为是同一片晶形态. 对图 6 的定量分析结果如表 1 示, $t > 1.5$ h 后,I 峰热熔焓逐渐增加,低熔融峰 D 所占百分比相应逐渐减小也表明片晶分布(厚度)趋于完整均一.

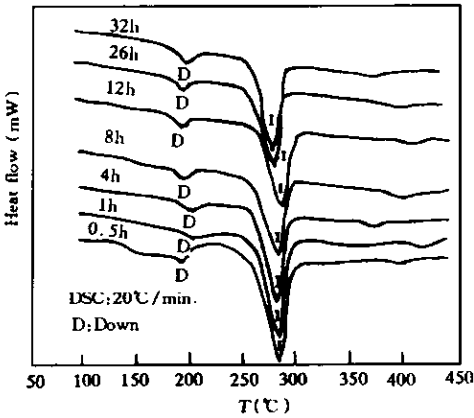


Fig.5 DSC curves of PEKmk crystallized at 180°C for different times from glassy state

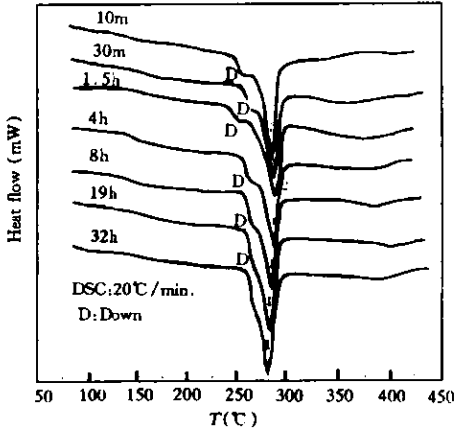


Fig. 6 DSC curves of PEKmk crystallized at 250°C for different times from glassy state

实际上,用电镜(TEM)研究含间位结构聚芳醚酮结晶形成时表明,结晶初期形成的主要是大面积薄片晶,随结晶条件改变时,片晶形态变化明显(有关结果另拟文发表).以上结果表明:图 2 的模型可以描述 PEKmk 片晶分布及由此引起的熔融双峰.

Table 1 Thermodynamic parameters for PEKmk crystallized at 250°C for different times from glassy state

t^a (h)	T_D^b (°C)	ΔH_D^c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	X^d (%)
1/6	253.0	2.506	282.0	38.464	6.1
3/6	260.2	3.304	283.5	43.236	7.1
1.5	251.5	1.1965	284.6	33.823	3.4
4	261.6	2.803	282.5	48.698	5.4
8	261.4	2.620	280.9	47.180	5.3
19	260.8	0.4648	280.4	51.915	0.9
32	—	—	281.80	49.69	0

a: PEKmk crystallized at 250°C for different times(hour); b: Position of Double melting peak(Down);
c: Heat of fuslon for Double melting peak(Down); $X = \Delta H_D / (\Delta H_D + \Delta H_f) \times 100\%$;
d: Percentage for Down peak of the whole heat of fusion

当然,也注意到 DSC 升温过程对 PEKmk 有热作用.不同升温速率下 PEKmk 结晶样品($T_c = 180^\circ\text{C}$, $t = 4\text{ h}$)及 PEEK($T_c = 200^\circ\text{C}$, $t = 3\text{ h}$)结晶样品的热分析比较结果表明:随升温速率(R)增大, D 峰移向高温方向, I 峰则移向低温方向,此时片晶净受热增加、受热冲击过大其形态也可能发生变化变化,但升温速率显然未改变熔融双峰存在的本质.一般地,选取 $R \leq 50^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率时,可忽略 DSC 本热作用影响(图略).

总之,在上述各结晶条件下,PEKmk 只有一种晶型,它以不同片晶形态存在,厚度与分布不均,这导致产生熔融双峰,本文提出的模型对此作了较好解释.

REFERENCES

- 1 Abraham R J, Haworth I S, Polymer, 1991, 32: 121~126
- 2 Gardner K H, Hsiao B S, Matheson R R, et al. Polymer, 1992, 33: 2483~2495
- 3 HO Rong-Ming, Cheng S Z D; Fisher H P, et al. Macromolecules, 1994, 27: 5787~5793
- 4 Lovinger A J, Davis D D, J Appl phys. 1985, 58: 2843~2849
- 5 Lovinger A J, Hudson S D, Davis D D. Macromolecules, 1992, 25: 1752~1761
- 6 KE Yangchuan(柯扬船), ZHENG Yubin(郑玉斌), WANG Junzuo(王军佐)等. Acta of Jilin University(吉林大学自然科学学报), 1995, 2: 95~97
- 7 Wunderlich B, Macromolecular Physics, 2~3, New York: Academic press Inc, 1976, p35
- 8 于笑梅. 吉林大学博士论文, 1991, 10: p70
- 9 姬相玲. 吉林大学博士论文, 1995, 7: p98

CRYSTALLIZATION AND CRYSTAL STRUCTURE FOR POLY-(ARYL ETHER KETONE) CONTAINING META-PHENYL LINKS

KE Yangchuan, WU Zhongwen, ZHENG Yubin

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

YANG Decai

(Laboratory of Polymer Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130023)

Abstract By means of DSC and WAXD methods, Crystallization and crystal structure of poly(aryl ether ketone)s containing meta-phenyl links were studied. WAXD results showed that crystallized from both glassy and melting state, only one crystal form of PEKMK was found with unit cell parameters of $a = 0.7672\text{nm}$, $b = 0.6149\text{nm}$, and $c = 1.599\text{nm}$. DSC results from different crystallization showed that double melting peaks (lower and upper peaks) exists. Lower peak had only 4% to 7% of all heat of fusion which originated from random lamellae produced at low crystallization temperature. At high crystallization temperature, lower peak transformed into upper peak with equilibrium melting point of 295°C .

Key words Poly(aryl ether ketone)s containing meta-phenyl link, Double melting peaks, Differential scanning calorimetry(DSC) analysis, Wide Angle X-ray Diffraction(WAXD)