

磺化聚醚酮酮的合成和表征*

曾繁涤 易回阳** 谈晓宏

(华中理工大学化学系 武汉 430074)

摘 要 研究了以硫酸为磺化剂由聚醚酮酮来合成磺化聚醚酮酮的方法,探讨了硫酸浓度、反应温度、反应时间和聚醚酮酮在硫酸中的浓度等因素对聚醚酮酮的磺化度和离子交换容量的影响,制得了磺化度为 1.55 mmol/g、离子交换容量为 1.57 mmol/g 的磺化聚醚酮酮.用红外光谱表征了其结构,用 X-射线进行了结晶度的分析,用 DSC 进行了热分析.

关键词 磺化反应,磺化聚醚酮酮,结构分析

自从 1988 年杜邦公司^[1]报道了聚醚酮酮(PEKK)和以其为基体树脂的复合材料的许多优异性能以来,引起了人们极大的兴趣,并作了一些研究工作^[2~4].我们认为对 PEKK 进行改性也是很有意义的.对聚合物改性的方法有很多,而磺化改性是其中一种简便、但却有效的方法之一.对聚合物磺化改性后,由于引进了磺酸根基团,故对聚合物的物理、化学性质必然会产生一定的影响,还可以改变聚合物的磺化度,或者进一步将聚合物上的磺酸根基团转变为磺酸盐或磺酸酯等.现在已经对许多聚合物进行了磺化改性,但是一般的聚合物及它们的磺化产物的耐热性、耐溶剂性及耐酸碱性都不是很好,机械强度也有限,不能在较苛刻的条件下使用.当合成出了有优异综合性能的聚芳醚酮后,人们就想到了对它们进行磺化改性,以期由此得到有优良性能的膜.

最近,对聚芳醚酮系列物质之一的聚醚酮酮(PEEK)进行磺化改性的研究虽已有所报道^{5~7]},但是到目前为止,对 PEKK 磺化改性的研究则报道较少.因此,很有必要对 PEKK 的磺化改性作一些探索性的研究.

1 实验部分

1.1 试剂

本实验所用试剂均为分析纯,PEKK 为本实验室合成,分子量为 $[\eta] = 0.30 \text{ dl/g}$,外观为浅黄色粉状固体.

1.2 磺化聚醚酮酮(S-PEKK)的制备

取一定量自制的 PEKK 加入到装有适量硫酸的密封反应瓶中,在搅拌下,于恒定温度反应一定的时间.再将以上反应终了物在搅拌下倒入大量的冰水中,抽滤,并水洗至无硫酸根离子.将产物在 105~115℃干燥 24h 以上,即得粉状的 S-PEKK,置于干燥器中保存.

* 1994-09-05 收稿;1995-04-23 修稿;

** 现在湖北师范学院化学系

1.3 S-PEKK 磺化度的测定

准确称取一定量的 S-PEKK 粉末, 向其中加入过量的标准氢氧化钾醇溶液, 搅拌过夜, 再以标准盐酸醇溶液滴定到等当点, 由 S-PEKK 所有消耗的氢氧化钾的量来求其磺化度(简称 S).

1.4 S-PEKK 离子交换容量的测定

取一定量的 S-PEKK 粉末, 加入适量的一定浓度的氯化钠醇溶液, 搅拌过夜, 再以标准 KOH 溶液滴定至等当点, 同样可求得 S-PEKK 的离子交换容量(简称 ICE).

1.5 红外光谱实验

用岛津-435 型红外分光光度计、KBr 压片法测定 PEKK 和 S-PEKK 的 IR 图谱.

1.6 X-射线衍射谱图

在 3501 型 X-射线衍射仪(日本产)上测定样品的 WAXD 谱图.

1.7 DSC 分析

取一定量的样品, 以一定的升温速度在 CTR-1 型热分析仪(上海天平仪器厂)上测定 DSC 曲线.

2 结果与讨论

2.1 硫酸浓度对制备 S-PEKK 的影响

在选定的反应条件下, 用不同浓度的硫酸作为磺化剂兼作溶剂, 将 PEKK 进行磺化反应, 通过对磺化产物磺化聚醚酮(S-PEKK)进行分析后, 结果如图 1 所示. 图中显示出随着所用硫酸浓度的增大, S-PEKK 的磺化度(S)和离子交换容量(ICE)都增加. 以硫酸作磺化剂和溶剂, 使原料价廉、易得, 产物处理方便, 磺化效果也好.

在本实验结果中 ICE 值略高于 S 值, 其机理尚不清楚.

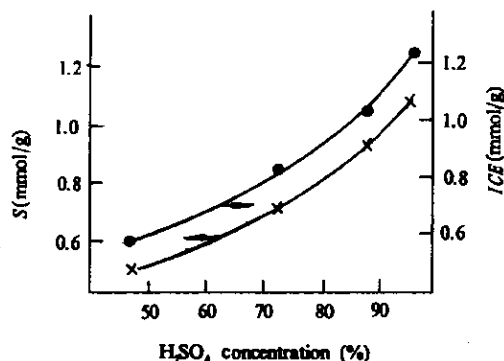


Fig. 1 Effect of sulfuric acid concentration on sulfonation degree (S) and ion exchange capacity (ICE) for S-PEKK

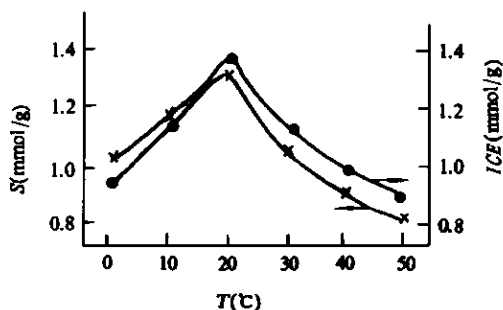


Fig. 2 Dependence of sulfonation (S) degree and ion exchange capacity (ICE) on temperature for S-PEEK

2.2 反应温度对制备 S-PEKK 的影响

通过在不同温度下制得的 S-PEKK 的分析(图 2)得出如下结果, 从 0~20°C 时, S-

PEKK 的 S 和 ICE 随着温度的上升逐渐增大,而从 $20 \sim 50^\circ\text{C}$ 时则正好相反.这是因为磺化反应是一个平衡可逆反应,磺化程度由动力学和热力学两个方面综合作用的结果,在 20°C 时最有利于磺化反应的进行.

2.3 反应时间对合成 S-PEKK 的影响

以浓硫酸作磺化剂时,PEKK 的磺化进程较快,反应 2 h 后, S-PEKK 的磺化度就有 1.2mmol/g , 反应 40 h 左右时, S-PEKK 的 S 和 ICE 都达到了最大值,其后又缓慢降低.曾经将磺化时间延长至 42 d, 分析结果(图 3)表明,其 S-PEKK 的 S 和 ICE 也只是与反应 6 h 的结果相当,这也说明了磺化反应的可逆性.

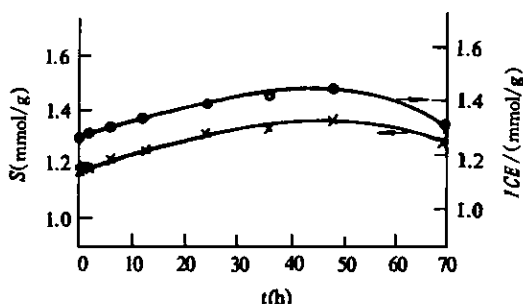


Fig.3 Dependence of sulfonation degree (S) and ion exchange capacity (ICE) on time for S-PEKK

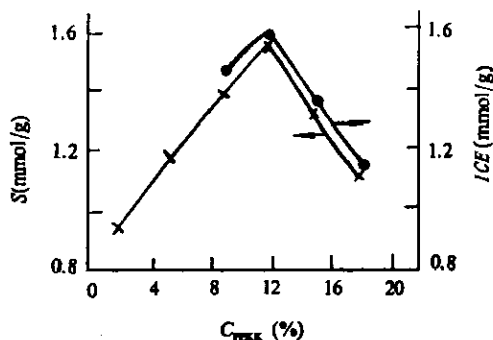


Fig.4 Effect of PEKK concentration on Sulfonation degree (S) and ion exchange capacity (ICE) for S-PEKK

2.4 PEKK 浓度对制备 S-PEKK 的影响

当 PEKK 浓度为 2% 或 5% 时,所得 S-PEKK 的量很少,主要是胶体状物质.当 PEKK 的浓度太高时(如大于 12%),一方面由于反应体系变为糊状,不易搅拌均匀,固体粉状的 PEKK 与硫酸的接触面受到影响,另一方面,也因为硫酸与 PEKK 之比减小,可能使磺化反应速率减慢,这都会使 S-PEKK 的 S 和 ICE 降低.要得到有较高磺化度的 S-PEKK, PEKK 的浓度应为 12% 左右(图 4).

2.5 S-PEKK 的红外谱图分析

对比 PEKK 和 S-PEKK 的 IR 谱图(图 5)可以看出, S-PEKK 既具有 PEKK 相同的特征吸收峰,又由于 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团的引入,减少了分子的对称性,而具有自己的特点,可归纳如下:

在 1650cm^{-1} 处是 $-\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-\text{Ar}-$ 基团的特征峰; 1240cm^{-1} 处是 $-\text{Ar}-\text{O}-$ 基团的特征峰.无论是

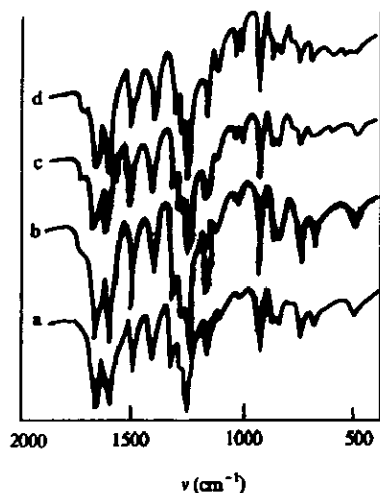


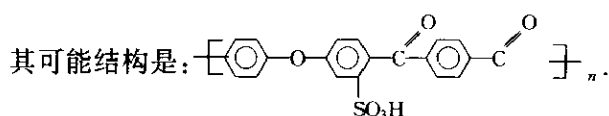
Fig.5 IR spectra of S-PEKK and PEKK
a. S-PEKK; b. $S_{\text{S-PEKK}} = 0.6$; c. $S_{\text{S-PEKK}} = 1.23$; d. $S_{\text{S-PEKK}} = 1.55 (\text{mol/g})$

S-PEKK 还是 PEKK 均有这两个强吸收峰,表明 S-PEKK 其主要结构和 PEKK 有相似之处.

S-PEKK 的 IR 谱图上,在 1028 cm^{-1} 处是 S=O 键的伸展吸收峰.在 600 cm^{-1} 处的弱吸收峰是 C=S 键的振动吸收峰,它们都随磺化度的增加而增强.

在 1715 cm^{-1} 处随着磺化程度增加而增强,这是由于苯环上发生 1,2,4-三取代时 C—H 键上孤立氢原子的特征吸收峰.

以上分析结果表明 PEKK 经过磺化后,苯环上确实发生了磺化反应,制得的 S-PEKK



2.6 X-射线图谱分析

在 PEKK 的 WAXD 图谱(图 6)中,在 2θ 为 15.9° 、 18° 、 21° 、 23.5° 和 28.8° 等处存在有不同强度的衍射峰,这说明 PEKK 是一个半结晶的聚合物.对于有低磺化度的 b 样品其结

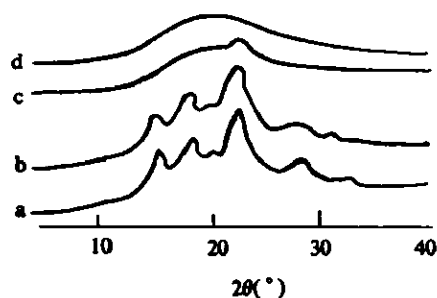


Fig. 6 WAXD spectra of PEKK and S-PEKK and S-PEKK

a. PEKK; b. $S_{\text{S-PEKK}} = 0.6$; c. $S_{\text{S-PEKK}} = 1.23$;
d. $S_{\text{S-PEKK}} = 1.55(\text{mol/g})$

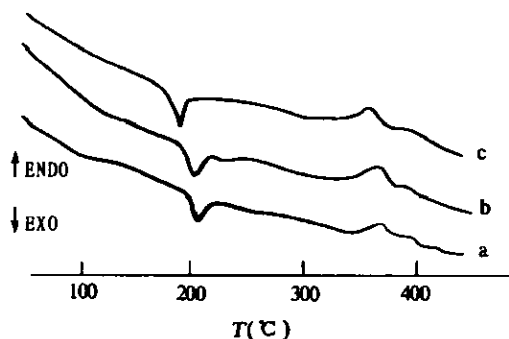


Fig. 7 The DSC curves of S-PEKK with various sulfonation (S) degree

a. $S_{\text{S-PEKK}} = 0.52$; b. $S_{\text{S-PEKK}} = 0.73$;
c. $S_{\text{S-PEKK}} = 1.68(\text{mol/g})$

晶度变化不大;对于有中等磺化度的 c 样品,仅有很少量的结晶度;而有较高磺化度的 d 样品,则基本转变成无定型的 S-PEKK.这些都说明了 S-PEKK 的磺化度对其结晶度有很大影响,结晶度随着磺化度的增加而减少,直至为无定型.这是由于在直链中引入了侧基 $-\text{SO}_3\text{H}$,使分子排列变得较混乱,结构的规整性遭到破坏,从而引起结晶度下降.

2.7 差示扫描量热分析(DSC)

由同一特性粘度的 PEKK 制得的不同磺化度的 S-PEKK 在相同的升温速率下于静态空气中测得的 DSC 谱图如图 7 所示.

对 S-PEKK,随磺化度的增加 T_g 有升高的趋势, T_c 则有降低的趋势,在其熔点附近有二个吸收峰,我们认为,第一个峰 T_{m1} 是因 S-PEKK 的熔融引起的,峰较大,并且磺化度越大使其结晶度越小, T_{m1} 也越低.第二个 T_{m2} 是由于 S-PEKK 在这时发生了热分解, $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团离去后 S-PEKK 就转变成了 PEKK,在这个温度附近, S-PEKK 的降解放热和 PEKK 的熔融吸热过程紧接着纷纷发生,使得第二个峰很小.

REFERENCE

- 1 Ike Y Chang. Society for the Advancement of Material and Process Engineering Q. 1988. 7:29
- 2 Bryan B S, Avakian P, Howard W, et al. Macromolecules, 1990, 23(24):5119
- 3 Avakian D, Garder K H, Matheson R R. Polymer Sci C, 1990, (28):243
- 4 Gardner K H, Benjamin S H, Katherine L F. Polym Prepr, 1992, 33(1):307
- 5 Xigao Jin, Bishop M T, Ellis T S, et al. British Polymer Journal, 1985, 17(1):4
- 6 Huo Ruizhen(霍瑞贞), Luo Yuanfang(罗远芳), Liang Likan(梁理侃), et al. Acta Polymerica Sinica, 1990, (4):426
- 7 Katsumori Nakura, Chiyoshi Kamizawa. Membrane(Japan), 1992, 17(2):85

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SULFONATED
POLYETHER-KETONE-KETONE

ZENG Fandi, YI Huiyang, TAN Xiaohong

(Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract The sulfonated polyether-ketone-ketones(S-PEKK) with various sulfonation degree were synthesized by reaction of PEKK with sulfuric acid as sulfonating agent and solvent. The effect of concentration of sulfuric acid and PEKK reaction temperature and time on sulfonating degree and ion exchange capacity of products were investigated. S-PEKKs were characterized by IR, DSC and X-ray diffraction. The experimental results show that S-PEKKs have the expected structure. Crystallinity and melt temprature of S-PEKK decrease with the increasing of sulfonating degree of S-PEKK.

Key words Sulfonated PEKK, Sulfonating reaction, Characterization