

· 研究简报 ·

聚醚酮酮的合成、表征与结晶行为*

王军佐 郑玉斌 柯扬船 于冬宏** 吴忠文

(吉林大学化学系 长春 130023)

关键词 聚醚酮酮, 结晶结构, 低温熔融峰, 热处理

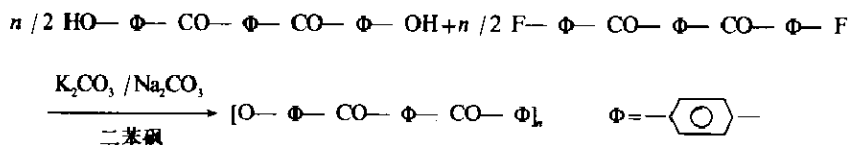
聚醚酮酮 80 年代初由英国 ICI 公司商品化, 由于其优异的性能, 已在宇航、军工、核能等领域得到了广泛的应用, 聚醚酮酮早在 60 年代就有文献报道, 只有到 1988 年才由美国杜邦公司商品化, 由二苯醚、对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯无规共聚而成^[1], 其使用温度与聚醚酮酮相仿, 英国 ICI 公司的 Rose^[2]合成的聚醚酮酮分子量和机械强度^[2]极低, 本文利用亲核取代法合成出耐温等级高, 有较好的力学性能的聚醚酮酮树脂, 并对其结晶性能进行了初步的研究.

1 主要试剂

二苯砜, m. p., 126 ~ 127 °C, 延西化工厂; 1,4-二(4'-氟苯酰基)苯, m. p., 217 ~ 219 °C (简称 BFB), 自制; 1,4-二(4'-羟基苯甲酰基)苯, m. p. 299 ~ 300 °C (简称 BHB), 自制; 无水碳酸钠 A. R. 北京化工厂; 无水碳酸钾, A. R., 常熟化工厂.

2 聚合物的合成

在三口瓶中加入 75g 二苯砜, BFB, 16.12g(0.05 mol), 机械搅拌下, N₂ 保护加热溶解, 升至 240 °C, 分别加入 5.30g(0.05 mol) 无水碳酸钠(0.05 mol × 10⁻²) 无水碳酸钾, BHB, 15.92 g(0.05 mol), 在 280 ~ 330 °C 反应 4h. 产品经冷却, 捣碎, 丙酮抽提除去二苯砜, 蒸馏水抽提除去无机盐, 产品 150 °C 烘 10 h 即得产品, 产率为 91%. 反应式如下:



3 样品制备

用合成的粉末样品在油压下, 430 °C 保持 10 min, 在 10 MPa 的压力下自然冷却成型得慢退火样品. 将粉末样品 430 °C 熔融 10 min 后, 快速取出投入冰水中淬火得无定形样品, 热处理样品是将无定形样品在热处理炉中按所定温度和时间进行热处理, 取出淬火到冰水中得结晶样品.

* 1995-08-23 收稿; 1995-10-10 修稿; “863”项目资助; ** 现在长春应用化学所, 邮编 130022

4 测试

按文献[3]条件测试.

5 结果与讨论

本文是利用双氟单体和双羟单体高温亲核取代反应, 属于 A_2B_2 型缩聚反应, 反应支化点少, 易形成高分子量聚醚酮酮(以下称 PEKK). Rose^[2]是采用双氯单体和双羟酚盐单体, 由于采用双氯的单体活性低不易形成高分子量 PEKK, 另外, 低分子量 PEKK 在高温聚合易产生交联反应, 因此专利报道的 PEKK 不能制成无定型薄膜, 慢退火样品是非常脆而且色泽呈暗黑色. Charles 的专利^[1]是由二苯醚和对苯二甲酰氯低温亲电反应, 因为除了二苯醚对位二个氢有活性外, 邻位的四个氢虽然由于位阻不易反应, 但仍有一定的活性, 属 $A_2B_2C_4$ 型缩聚反应, 反应支化点多, 另外, 由于 PEKK 具有较高的结晶度, 在低温缩聚反应易从溶剂中析出, 也不易生成高分子量的 PEKK.

所合成的聚醚酮酮的对数比浓粘度为 1.19 dl / g(0.01g 溶于 10 ml 浓硫酸中, 25 °C 测试)慢退火样品有较好的韧性, 断裂伸长率为 18%, 断裂强度为 105MPa.

合成的 PEKK 粉料与 PEEK 红外光谱比较见图 1, 两者结构相近, 几乎有相同的吸收峰, 其中 1651.6cm^{-1} 为羰基的特征吸收, 1190 、 1492 、 1600cm^{-1} 是醚键的特征吸收. 由于聚醚酮酮比聚醚醚酮分子链中的羰基含量多, 所以羰基的特征吸收明显增强.

合成的 PEKK 的热性能与 PEEK 比较见表 1.

Tab.1 The thermal properties contrast between PEKK and PEEK

	T_g (°C)	T_m (°C)	T_g (°C) losing 2.5%
PEEK	143	334	540
PEKK	165	386	535

从热性能的比较可知, PEKK 具有较高的高温稳定性. 其熔点与热分解温度间有较宽的温度范围, 可进行熔融加工, 由于 PEKK 的酮基含量高于 PEEK, 增加主链的刚性^[3], PEKK 的玻璃化转变温度和熔点都较 PEEK 有不同程度的提高.

结晶型高聚物在成型加工过程中的结晶行为与其使用性能有密切的关系, 我们采用 DSC 和 WAXD 对 PEKK 各种热处理条件下的结晶行为进行研究. 以无定形样品分别在 180 °C、200 °C、230 °C、250 °C、300 °C 热处理 15 min 的 DSC 谱图(10 °C / min)见图 3, WAXD 谱图见图 2. 从图 2 可知, PEKK 无定形样品在 180 °C 热处理已经开始结晶, 随着热处理温度的提高, 衍射峰强度系统增加. 从 DSC 谱图中(图 3), 200 °C 以上热处理 15min. 出现一个新的吸热峰(T_m)随热处理温度的升高而向高温移动, 以不同温度热处理的 T_g , T_m , 高温峰 T_m 对处理温度作图见图 4. 对于 T_g : 样品的结晶度对 T_g 的影响很大, 在 230 °C 以上热处理, T_g 趋于一定值. 对于 T_m : T_m 随热处理温度的升高变化不明显. T_m : T_m 热处理温度成线性关系.

关于聚芳醚酮熔融双峰现象有多种解释^[4~6], 我们认为此现象是由一定热处理温度下形成不同规整度结晶的熔融造成的^[7]. 从 PEKK 180 °C 结晶样品的 WAXD 可以看出, 在 15.7 °C 左右出现了一个特殊的峰, 在不同温度的热处理样品中都出现, Rong-Ming Ho 等^[8]在 PEKK 不寻常结晶行为已作出了详细的研究: 认为冷结晶 PEKK 形

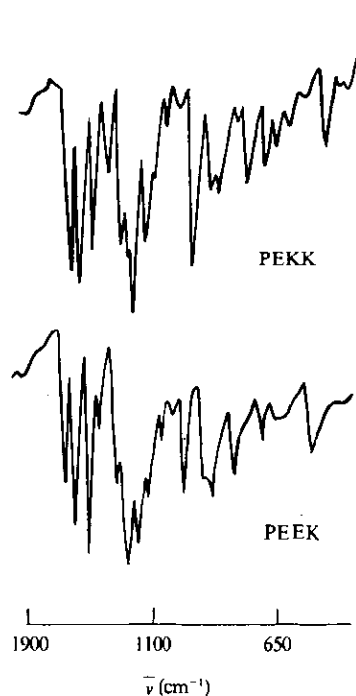


Fig.1 Infrared absorption spectrum of PEKK and PEEK

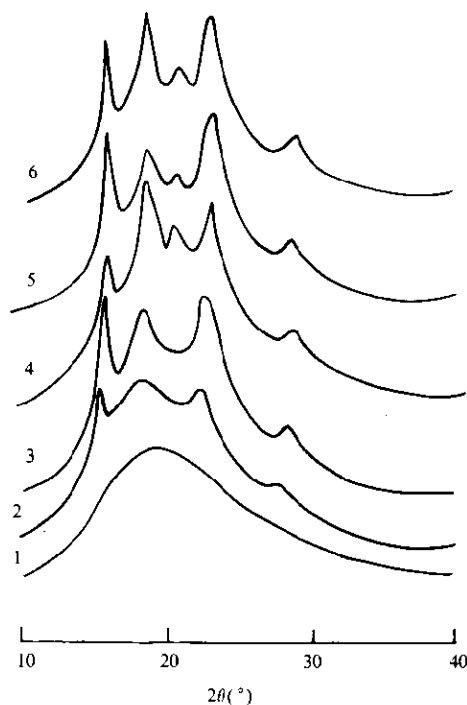


Fig.2 WAXD curve for annealed PEKK for 15min

1. Amorphous; 2. at 180 °C; 3. at 200 °C;
4. at 230 °C; 5. at 250 °C; 6. at 300 °C

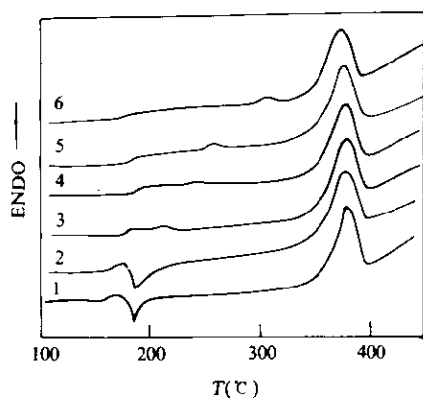


Fig.3 WAXD curve for annealed PEKK for 15min

1. Amorphous; 2. at 180 °C; 3. at 200 °C;
4. at 230 °C; 5. at 250 °C; 6. at 300 °C

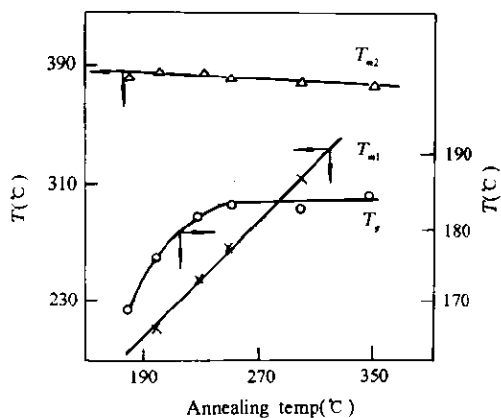


Fig.4 T_g , T_{m1} , T_{m2} as a function of annealing temperature

成了另一种结晶结构, 结晶的稳定性比慢退火样品结晶和熔融结晶差, 其晶胞参数也不同, 但仍属于正交晶系。

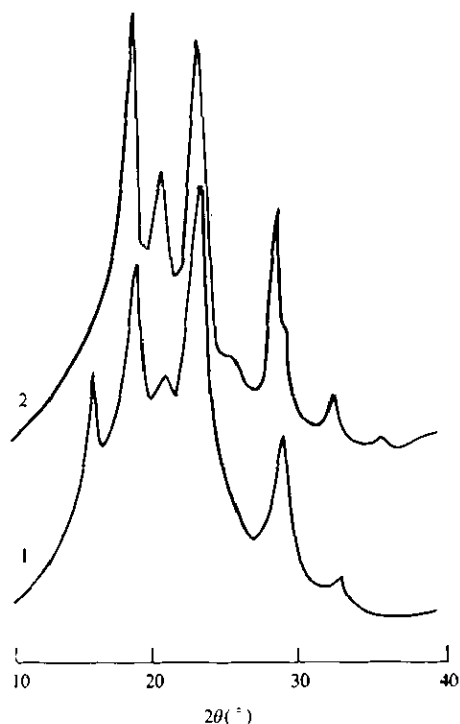


Fig.5 WAXD curve for annealed PEKK and slow-cooling crystallized PEKK

1. annealing at 300 °C for 4hr
2. slow-cooling crystallized specimen

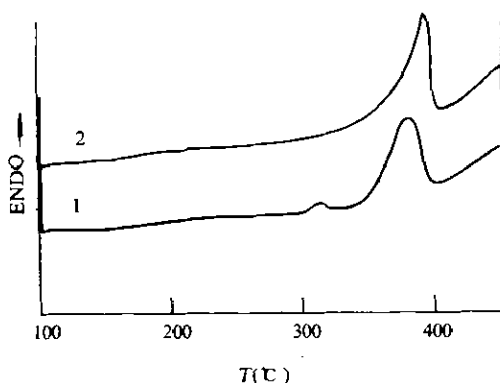


Fig.6 DSC curve (10 °C/min) for annealed PEKK and slow-cooling crystallized PEKK

1. annealing at 300 °C for 4hr
2. slow-cooling crystallized specimen

图 5 表示无定形 PEKK 在 300 °C 热处理 4h 及慢退火样品的 WAXD 谱图, 图 6 表示 DSC 谱图. 慢退火样品的 DSC 和 WAXD 与冷结晶的比较可知, 慢退火 PEEK 最高熔融峰出现在 390.9 °C, 玻璃化转变 172.1 °C, 从 WAXD 可知慢退火样品与冷结晶样品的结晶结构有差别, 慢退火样品主要形成稳定的 I 型结构, 而冷结晶的结晶结构是由 I 型的不稳定的 II 共存的结果^[8]. 另外, 从熔融态结晶易形成大的球晶, 结晶也比较完善, 而从玻璃态结晶由于高成核密度^[9], 主要形成小的不稳定的球晶, 因此表现在熔点和结晶度(从热焓的比较方面), 慢退火样品要比冷结晶样品高. 冷结晶样品最高峰热为在 38.8 J/g, 而慢退火样品的热焓为 45.1 J/g. 因此, PEEK 的结晶结构, 结晶度与热历史密切相关.

参 考 文 献

- [1] Charles E B. *U S Pat*, 3 516 966, 1970
- [2] Freeman J L, Rose J B. *Br Pat*, 1 563 224, 1976
- [3] 王军佐, 郑玉斌, 张万金等: 高等学校化学学报, 1993, 14(9): 1308
- [4] Blundell D J. *Polymer*, 1987, 28: 2248
- [5] Bassett D C, Olley R H, Al Rabeil I A M. *Polymer*, 1988, 29: 1745
- [6] Cebe P, Hong S D. *Polymer*, 1986, 27: 1183
- [7] 曹俊奎, 陈 艳, 王军佐等. 功能高分子学报, 1995, 8(2): 117
- [8] Ho R M, Cheng S Z D, Hsiao B S, et al. *Macromolecules*, 1994, 27: 2136
- [9] Cebe P, Chung S. *Polymer Composites*, 1990, 11(5): 265

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, CRYSTALLIZATION OF POLY(ETHER KETONE KETONE)

WANG Junzuo, ZHENG Yubin, KE Yangchuan, YU Donghong, WU Zhongwen

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Abstract The all para polyether ketone ketone (PEKK) which possesses good mechanical properties was synthesized by the high temperature condensation reaction between 1, 4-bis (4'-hydroxybenzoyl) benzene and 1, 4-bis (4'-fluorobenzoyl) benzene, the general properties of PEKK were characterized by DSC, IR, TGA, WAXD and Mechanical Properties Measurement. The results indicate that the melting temperature of PEKK is 50 °C higher than that of PEEK and still keep the high temperature resistant property of PEEK, the crystallization structure of PEKK still assigns to orthorhombic system. When amorphous PEKK was annealed below 230 °C, the glass transition temperature increase with the increasing of the heat treatment temperature, while above 230 °C, the glass transition temperature keep a constant, the low melting peaks linearly increase when annealing temperature are increased, the high melting peaks keep a constant regardless of the heat treatment temperature. The crystal structure of the slow-cooling crystallization specimens have a distinction with that of heat treatment crystallization samples.

Key words Polyether ketone ketone, Crystal structure, Low melting peak, Heat treatment