

聚醚酮酮(PEKK)/4,4'-二苯氧基二苯砜(DPODPS) 多嵌段共聚物的合成与性能

黎 苇 蔡明中*

(江西师范大学化学学院 南昌 330027)

摘 要 采用溶液缩聚法由酰氯端基聚醚酮酮(PEKK)齐聚物和 4,4'-二苯氧基二苯砜(DPODPS)制备了 PEKK/DPODPS 多嵌段共聚物,用 DSC、TGA 等方法对共聚物进行了表征和性能测试。结果表明,随着共聚物中 DPODPS 含量的增加,共聚物的熔融温度逐渐降低,而其玻璃化转变温度则逐渐升高。当 DPODPS 质量分数在 32.63%~40.73% 范围内时,所得共聚物的 T_g 为 185~193 °C,比纯 PEKK 的 T_g 高出 20~28 °C;其 T_m 为 322~346 °C,比纯 PEKK 的 T_m 降低 35~59 °C,这既保持了纯 PEKK 的耐热性,又改善了熔融加工性能。该组成范围内的共聚物的拉伸强度(σ_t)为 86.6~84.2 MPa,拉伸模量(M)为 3.1~3.4 GPa,断裂伸长率(ϵ)为 18.5%~20.3%。

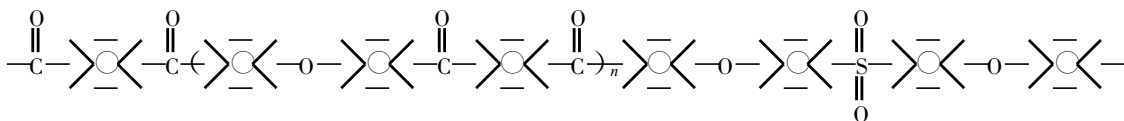
关键词 聚醚酮酮,二苯氧基二苯砜,多嵌段共聚物,热性能,力学性能

中图分类号:O632.3

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2004)07-0669-04

聚醚酮酮(PEKK)具有优异的热、电、力学性能以及抗腐蚀耐辐射等性能,可作为高性能复合材料基体树脂和特种工程塑料,广泛应用于宇航、电子电器、机电和原子能工程等领域^[1,2]。尽管 PEKK 比聚醚醚酮(PEEK)价格低,但存在断裂韧性较低、加工温度高等不利因素。上世纪 80 年代出现了 PEKK 进行无规共聚改性研究的报道^[3~9]。在聚芳醚酮主链中引入侧基可以降低高分子链的规整性,从而降低其熔融温度及改善其溶解性能^[7~9]。但目前尚未见采用嵌段共聚方法对 PEKK 改性的报道。本文通过酰氯端基 PEKK 齐聚物和 4,4'-二苯氧基二苯砜(DPODPS)的溶液缩聚制备了 DPODPS 含量不同的 PEKK/DPODPS 一系列多嵌段共聚物,共聚物具有如下重复单元结构:



1 实验部分

1.1 仪器和试剂

对数比浓粘度 η_{inh} 是用 0.5 g/dL 的共聚物浓硫酸溶液、在 30 °C 下用乌氏粘度计测定,按下式计算:

$$\eta_{inh} = c^{-1} \ln t_1 / t_0 (\text{dL/g})$$

式中, η_{inh} 为对数比浓粘度, c 为共聚物浓度, t_1 为共聚物溶液流经乌氏粘度计的时间, t_0 为浓硫酸流经乌氏粘度计的时间。

Perkin Elmer Pyris I 型差示扫描量热仪(美国), N_2 气保护,升温速率为 10 °C/min。Shimadzu DT-40 型热分析仪(日本), N_2 气气氛,升温速率为 10 °C/min。DL1000B 型电子拉力试验机,室温,拉伸速度 5 mm/min。

对苯二酰氯(TPC)用前重蒸, m_p 83~84 °C。二苯醚(DPE)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、1,2-二氯乙烷(DCE)用前重蒸并用 4A 分子筛干燥备用。无水三氯化铝及其余试剂均为化学纯。4,4'-二苯氧基二

2003-06-27 收稿, 2004-04-21 修回

国家自然科学基金(29060010)和江西省自然科学基金(025014)资助项目

通讯联系人: 蔡明中, 男, 1964 年生, 博士, 教授; E-mail: caimz618@sina.com; 研究方向: 高分子合成

苯砜(DPODPS)按文献[10]方法制备。

1.2 PEKK/DPODPS多嵌段共聚物的合成

在装有搅拌器和N₂气导入管的干燥三口瓶中加入9.0 g 无水AlCl₃和10 mL DCE, 充N₂气搅拌。在-5~0℃冰盐浴冷却下滴加2.3 mL NMP和5 mL DCE的混合液, 约10 min滴完, 搅拌反应30 min。改用-10℃冰盐浴冷却, 依次加入TPC(2.03 g, 10 mmol)、DPE(1.617 g, 9.5 mmol)和DCE(5 mL), 1 h后撤去冰盐浴, 室温下搅拌反应2 h。再加入DPODPS(0.201 g, 0.5 mmol)和DCE(5 mL), 室温下搅拌反应4 h。滴加1 mL DPE封端, 搅拌反应2 h后用甲醇淬灭反应。将聚合物用高速捣碎机在甲醇中捣碎, 过滤; 得到的白色粉状树脂用甲醇抽提8 h, 分别于DMF、甲酸和10% HCl中浸泡24 h; 过滤, 水洗至中性, 真空干燥至恒重, 即得含DPODPS质量分数为6.45%的PEKK/DPODPS多嵌段共聚物。通过调节DPODPS与DPE的摩尔比, 可以得到DPODPS含量不同的PEKK/DPODPS多嵌段共聚物。

2 结果与讨论

2.1 共聚物的组成与其热性能之间的关系

PEKK/DPODPS多嵌段共聚物的组成及DSC分析结果列于表1。酰氯端基PEKK齐聚物的数均聚合度按方程 $\overline{X}_n = (1+r)/(1-r)$ (r 为DPE与TPC 2单体的摩尔比)调节为39~3, 与其等摩尔反应的DPODPS在共聚物中的质量分数为6.45%~44.25%。PEKK齐聚物的分子量很小, 没有分离标定, 表中列出了计算值。

表 1 PEKK/DPODPS多嵌段共聚物的组成与其热性能
Table 1 Components of multiblock copolymers PEKK/DPODPS and their thermal properties

n (TPC)/mmol	n (DPODPS) $\dot{n}$ (DPE)	$\eta_{inh}/(\text{dL}\cdot\text{g}^{-1})$	$\overline{X}_n$	$\overline{M}_n$	$\omega(\text{DPODPS})/\%$	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$
10	0100	0.65			0	165	381
10	595	0.66	39	11 700	6.45	169	376
10	1090	0.68	19	5 700	12.44	174	368
10	1585	0.70	12.3	3 690	18.01	176	364
10	2080	0.76	9	2 700	23.21	179	360
10	2575	0.78	7	2 100	28.07	182	354
10	3070	0.84	5.7	1 710	32.63	185	346
10	4060	0.87	4	1 200	40.73	193	322
10	5050	0.90	3	900	44.25	206	

TPC: terephthalyl chloride; DPE: diphenyl ether. $\overline{X}_n$: number average degree of polymerization.

从表1可见, 共聚物的玻璃化转变温度(T_g)随着PEKK链段长度的减小和DPODPS含量的增加而逐渐升高, 而其熔融温度(T_m)则逐渐降低。这是因为DPODPS的引入提高了大分子链中醚基的含量, 从而增加了大分子链的柔顺性; 而四面体构型的砜基的存在降低了大分子链的规整性, 因而随着DPODPS含量的增加, 共聚物 T_m 逐渐降低。但砜基的引入增加了大分子链的刚性, 使得链段运动变得困难, 因而共聚物的 T_g 随着DPODPS含量的增加而逐渐升高。当 $n(\text{DPODPS})/\dot{n}(\text{DPE})$ 为4060, 即 $\omega(\text{DPODPS})=40.73\%$ 时, 得到的共聚物的 T_g 比全对苯基位的纯PEKK提高了28℃, 而其 T_m 则降低了近60℃, 更便于加工成型。当 $n(\text{DPODPS}):n(\text{DPE})=5050$, 即 $\omega(\text{DPODPS})=44.25\%$ 时, DSC分析表明, 共聚物已转变为非晶态聚合物。因此, $\omega(\text{DPODPS})$ 为33%~40%之间较为适宜。

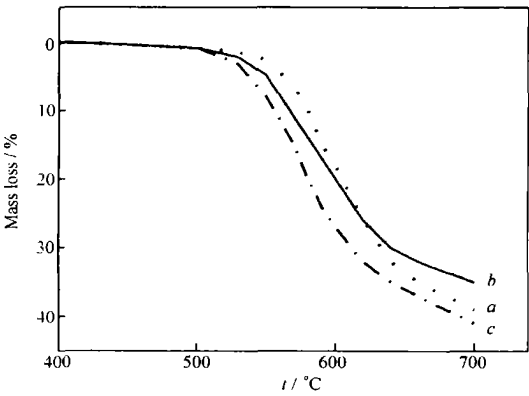


图 1 共聚物和纯 PEKK 的热失重曲线
Fig. 1 TGA traces of the copolymers and PEKK
 $\omega(\text{DPODPS})/\%$: a. 0; b. 23.21; c. 46.45

2.2 共聚物的 TGA 分析

图 1 是共聚物和全对苯基位纯 PEKK 热失重曲线的比较。ω(DPODPS)为 6.45%、12.44%、18.01%、23.21%、28.07%、32.63%和 40.73%的共聚物样品热分解温度 T_d (质量损失为 2.5%时)分别为 526、529、532、536、540、544 和 546 ℃,均稍低于全对苯基位纯 PEKK 的 T_d (550 ℃),说明共聚物仍具有很好的热稳定性,且与熔融温度之间有较宽的加工温度区间。

2.3 共聚物的力学性能

PEKK/DPODPS 多嵌段共聚物的力学性能测试结果列于表 2。与纯 PEKK 相比,共聚物主链中半柔性的醚基含量增大,因此,断裂伸长率显著提高;但共聚物的拉伸强度和拉伸模量均稍低于纯 PEKK,这是由于四面体构型砜基的引入在一定程度上破坏了分子链的规整性,使共聚物的结晶度降低。

表 2 共聚物力学性能
Table 2 The mechanical properties of the copolymers

n (DPODPS) $\dot{n}$ (DPE)	ω (DPODPS)/%	σ_t /MPa	M /GPa	ϵ /%
0f00	0	102.3	4.0	4.2
1090	12.44	95.7	3.6	8.7
2080	23.21	91.4	3.3	13.4
3070	32.63	86.6	3.1	18.5
4060	40.73	84.2	3.4	20.3

2.4 共聚物的溶解性试验

表 3 列出了共聚物在不同溶剂及酸碱溶液中的溶解性试验结果。从表 3 可知,共聚物与全对苯基位纯 PEKK 一样,除溶解于浓硫酸等极少数溶剂外,不溶于一般有机溶剂(如 DMSO, CHCl₃)和普通酸碱溶液(如 30% HCl, 30% NaOH)。共聚物在 V (苯酚) V (四氯乙烷)=1f 混合溶剂中的溶解性随 DPODPS 含量的增加而增大,当共聚物中 DPODPS 质量分数为 23.21%时,在室温下即可溶解于该混合溶剂中。

表 3 共聚物的溶解性能
Table 3 The solubilities of PEKK/ DPODPS multiblock copolymers

n (DPODPS) $\dot{n}$ (DPE)	ω (DPODPS)/%	DCE	CHCl ₃	DMSO	30% HCl	30% NaOH	V (C ₆ H ₅ OH) V (C ₂ H ₂ Cl ₄)=1f	H ₂ SO ₄
0f00	0	—	—	—	—	—	+-	+
595	6.45	—	—	—	—	—	+-	+
1090	12.44	—	—	—	—	—	+-	+
1585	18.01	—	—	—	—	—	+-	+
2080	23.21	—	—	—	—	—	+	+
2575	28.07	—	—	—	—	—	+	+
3070	32.63	—	—	—	—	—	+	+
4060	40.73	—	—	—	—	—	+	+
5050	44.25	—	—	—	—	—	+	+

+ : soluble; - : insoluble; +- : swelling. Testing conditions soaked at 30 ℃ for 24 h.
DEC: dichloroethane; DMSO: dimethyl sulfoxide.

参 考 文 献

1 Stenning T C. *Mod Plast*[J], 1986, 11: 86
2 Jansons V, Gors H C. WO 84/03 891[P], 1984
3 Moore S, Jansons V, Dahl K. WO 86/01 199[P], 1986
4 Jurgens K, Rober L, Gerhand H. EP 0 327 980[P], 1989
5 SHENG Shou-Ri(盛寿日), CAI Ming-Zhong(蔡明中), SONG Cai-Sheng(宋才生). *Acta Polym Sin*(高分子学报)[J], 1998 (5): 616
6 LI Wei(黎苇), CAI Ming-Zhong(蔡明中), SONG Cai-Sheng(宋才生). *Chin J Appl Chem*(应用化学)[J], 2002, 19:

653

- 7 Claek J H, Denness J E. *Polymer*[J], 1994, **35**: 2 432
- 8 Mikhail G Z, Javier D A, Julio C A, *et al.* *J Polym Sci, Polym Chem Edn*[J], 1998, **36**: 1 251
- 9 Sun K P, Sang Y K. *Macromolecules*[J], 1998, **31**: 385
- 10 Hale W F, Farnham A G, Johnson R N. *J Polym Sci A-1*[J], 1967, **5**: 2 399

Synthesis and Properties of Polyether ketone ketone/ 4, 4'-Diphenoxydiphenylsulfone Multiblock Copolymers

LI Wei, CAI Ming-Zhong^{*}

(*Institute of Chemistry, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027*)

Abstract A series of multiblock copolymers composed of polyether ketone ketone(PEKK) and 4, 4'-diphenoxydiphenylsulfone(DPODPS) were synthesized by polycondensation of acyl chloride-terminated PEKK oligomers and 4, 4'-diphenoxydiphenylsulfone. The properties of the copolymers were characterized by DSC and TGA. The results indicated that the T_g of the copolymers increases with increase in DPODPS content and the T_m of the copolymers decreases with increase in DPODPS content. When the ω (DPODPS) of the copolymers ranged from 32. 63% to 40. 73%, the T_g of the copolymers were in range from 185 °C to 193 °C, 20 ~ 28 °C higher than that of para-linked pure PEKK and the T_m of the copolymers were from 322 °C to 346 °C, 35 ~ 59 °C lower than that of para-linked pure PEKK. The copolymers showed both good thermal property and melting-processing property. The tensile strengths of the copolymers containing 32. 63% ~ 40. 73% DPODPS are 86. 6 ~ 84. 2 MPa, the tensile modulus 3. 1 ~ 3. 4 GPa and the breaking elongation 18. 5% ~ 20. 3%.

Keywords polyether ketone ketone, diphenoxydiphenylsulfone, multiblock copolymer, thermal property, mechanical property