

聚芳硫醚酮/酰胺(PASK/A)共聚物的合成与表征

Synthesis and Characterization of Copoly(Polyarylene Sulfide Ketone/ Polyarylene Sulfide Amide)

汤霞¹, 杨杰², 龙盛如², 刘春丽¹

(1 四川大学 化学学院, 成都 610064;

2 四川大学 材料科学技术研究所, 成都 610064)

TANG Xia¹, YANG Jie², LONG Sheng-ru², LIU Chun-li¹

(1 College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China;

2 Institute of Materials Science & Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

摘要: 将合成的 N-(4-氯苯基)-对氯苯甲酰胺, 与 4,4'-二氟二苯甲酮及硫化钠作为反应单体, 在氮甲基吡咯烷酮(NMP)中进行常压缩聚, 制备了聚芳硫醚酮/酰胺(PASK/A)共聚物; 采用红外、紫外光谱、核磁共振对聚合物链结构进行了表征, 通过 XRD 表征聚合物聚集态结构, 对聚合物进行 DSC 和 TG 分析, 发现该聚合物保持了聚芳硫醚酮优良的耐热性能; 但改善和提高了聚芳硫醚酮的溶解性能。

关键词: 聚芳硫醚酮; 聚芳硫醚酰胺; 共聚物; 热性能

中图分类号: 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)11-0049-05

Abstract: Copoly (polyarylene sulfide ketone/polyarylene sulfide amide) was synthesized at normal pressure by the polycondensation of sodium sulfide ($\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) with N-(tetra-chlorophenyl)-para-chlorobenzoyl amide and 4,4'-difluorobenzophenone (DFBP) in NMP. IR, UV spectra and ^1H -NMR analytical were carried out to characterize the structure of copolymers. Thermal properties of the copolymer were measured by means of DSC and TG. The results were showed that PASK/A retained excellent thermal stability and it had a bit of improvement of solubility to PASK.

Key words: polyarylene sulfide ketone; polyarylene sulfide amide; copolymer; thermal properties

聚芳硫醚(Polyarylene Sulfide, PAS)具有优良的耐热性能、力学性能、电性能和抗辐射性能, 特别适合作特种工程塑料和高性能复合材料树脂基体^[1], 自聚芳硫醚的第一个品种——聚苯硫醚(PPS) 20 世纪 70 年代问世并工业化以来, 人们又相继开发了一系列的新型聚芳硫醚树脂^[2-4], 使得聚芳硫醚在电子信息、机械、宇航、能源等许多高新技术领域获得了广泛的应用。

聚芳硫醚酮(Polyarylene Sulfide Ketone, 简称 PASK)是聚芳硫醚类中的一种高性能材料, 其结构相当于是 PPS 的主链结构上引入了酮基, 其熔点高达 310~380℃, 具有优异的热稳定性和均衡的机械强度, 且其耐化学腐蚀性非常好, 除浓硫酸外不溶于其他任何有机和无机溶剂^[5]; 聚芳硫醚酰胺(Polyarylene Sulfide Amide, 简称 PASA)是另一种新型的聚芳硫醚树脂, 其结构相当于是 PPS 的主链结构上引入了酰胺基团, 这使得该高聚物在具有 PPS 良好的耐热、耐溶剂、耐腐蚀等性能的同时, 还具有较好的溶解性和

加工成型性。四川大学的周祚万、伍齐贤等曾经做过关于 PASA 合成与表征的报道^[6]。

随着高科技的发展, 人们对耐高温聚合物有了更高的要求, 耐温等级高、高模量等性能不再是耐高温聚合物优良性能的唯一体现, 优良的溶解性、良好的加工性等也成为重要的性能指标。因此本工作采用共聚的方式将酰胺基团引入 PASK 的主链中, 期望改善聚芳硫醚酮的溶解性能, 同时保持其优良的热性能。

1 实验

1.1 试剂

4,4'-二氟二苯甲酮(DFBP): 聚合级, 金坛花山化工厂; 精制工业硫化钠: 工业级, 南风集团; 对氯苯胺: 分析纯, 北京市兴津化工厂; 对氯苯甲酰氯: 工业级, 江苏金坛化工有限公司; 氢氧化钠: 分析纯, 天津市化学试剂三厂; N-甲基吡咯烷酮(NMP): 工业品, 德国 BASF 公司; N,N-二甲基甲酰胺(DMF): 分析纯,

成都长联化工试剂; 三乙胺: 分析纯, 成都科龙化工试剂厂; 催化剂 A、助催化剂 B: 羧酸盐, 自制。

1.2 制备工艺

1.2.1 共聚单体的制备

在配备有搅拌装置、回流冷凝管和温度计的 250 mL 的三口瓶中依次加入 100 mL 10% 的 NaOH 溶液, 40 mL DMF, 0.1 mol 的对氯苯胺, 搅拌使之溶解, 然后缓缓滴入 0.1 mol 的对氯苯甲酰氯, 反应后期加入少量三乙胺以提高收率, 维持室温反应 30 min 后将其倒入水中, 加入少量 NaOH 并微微煮沸, 除去未反应的对氯苯甲酰氯, 后用沸水反复抽洗, 烘干, 即制得 N-(4-氯苯基)-对氯苯甲酰胺 N-(tetra-chlorophenyl)-parachlorobenzoyl amide, 简称 TCPCA。

1.2.2 聚合物的制备

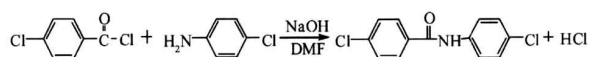
在装有搅拌器、分水器、冷凝器和温度计的三颈瓶中加入 NMP 作溶剂, 在 N₂ 保护下依次加入助催化剂、催化剂、Na₂S · xH₂O, 脱水后加入部分 DFBP 加热搅拌, 继续升温至 170 °C 左右加剩余的 DFBP 和 TCPCA, 在 200 °C 反应 4 h 后, 将聚合物倒入水中沉降, 热水抽洗, 烘干, 即得共聚 PASK/A 树脂。

1.3 结构与性能表征

用于分析测试的聚合物在索氏提取器中用蒸馏水抽提 24 h, 再用丙酮抽提 24 h, 130 °C 下烘干 24 h 备用。

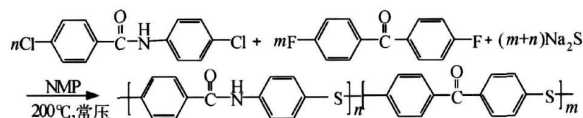
1.3.1 结构表征

红外分析: 德国 NEXUS 670-FT-IR 型傅立叶变



2.1.2 聚合物的合成

本工作主要以 PASK 为主体聚合单元, 即以 Na₂S 和 DFBP 为主聚合单体, 而自制的 TCPCA 为共聚第三单体, 选择高沸点的非质子极性有机溶剂 NMP



实验结果表明, 单体配比 Na₂S · xH₂O : DFBP : TCPCA 为 1.02 : 0.7 : 0.3 时, 所得产物分子量较高。在此基础上我们进行了催化剂选择, 反应时间和反应温度的考察, 结果表明, 在自制催化剂 A 和 B 的共同作用下, 在 210 °C 反应 4.5 h 后即可得到较高分子量的共聚产品。由于是共聚反应, 共聚单体的加入时间和加料量对反应和产品结构都存在较大影响: 若一次性加入全部反应单体, 将会导致剧烈反应, 放出大量的反应热, 单体会被蒸汽带出反应体系, 导致单体配比失衡, 从而导致制得的聚合物分子量低。为此, 通过比

换红外光谱仪, KBr 压片;

紫外测试: 日本岛津 UV-2100 紫外分光光度计;

XRD: DAN DONG FANGYUAN INSTRUMENT Co. LTD DX-200; X 光源为 CuK_α;

核磁共振: UNITY Varian INOVA-400, 以氘代丙酮作内标。

1.3.2 热分析

DSC: 美国沃特斯公司 Q100, N₂ 气氛, 升温速率 10 °C/min;

TGA: 美国沃特斯公司 Q500, N₂ 气氛, 升温速率 10 °C/min。

1.3.3 黏度测定

将聚合物样品用 98% 的浓硫酸配成浓度为 0.5 g/dL 的溶液, 在 30 °C ± 0.1 °C 下, 采用乌氏黏度计 (Cannon-Ubbelohde 型) 以一点法^[7]测定, 并由下面的公式计算特性黏度:

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{C}, \text{ 此处 } \eta_{sp} = \frac{t}{t_0} - 1, \eta_r = \frac{t}{t_0}$$

2 结果与讨论

2.1 聚合物的合成

2.1.1 单体的合成

单体的合成比较容易进行, 且产率高达 98%。其反应式如下:

为反应溶剂, 进行溶液共缩聚反应, 着重考察了单体配比、催化剂、反应时间、反应温度以及加料方式等因素对合成反应及聚合物分子量的影响, 其反应方程式如下:

较, 选择了先加入一部分单体 DFBP 与体系中的 Na₂S 进行反应, 待反应进行到一定时间后再加入剩余的 DFBP 和 TCPCA 进行共聚合的加料方式, 有效地控制了反应, 使其平稳顺利地进行, 同时, 采用分段加料聚合还达到了控制产品结构与性能的目的。经过反应条件的优化, 合成了特性黏数为 0.215 dL/g 的共聚物。

2.2 聚合物的链结构表征

2.2.1 红外光谱分析

图 1 为 PASK/A 的红外光谱图, 由其可见,

3440cm^{-1} 处存在的水吸收峰是由于样品干燥不够或吸潮之故, 在 3267cm^{-1} 处是酰胺的 N-H 键的伸缩振动吸收峰, 在 1648cm^{-1} 处是酮基的伸缩振动特征吸收峰, 而 1586cm^{-1} 处是酰胺中的羰基的特征吸收峰, 1492 处是 N-H 的弯曲振动吸收峰, 苯环骨架振动吸收峰 $1538, 1396, 1311, 1281\text{cm}^{-1}$ 均存在, 对位二取代苯环的 C-H 弯曲振动吸收峰 $780\sim 860\text{cm}^{-1}$ 也存在, 在 1083cm^{-1} 出现了 C-S 特征伸缩振动吸收峰; 因此可以认为所得聚合物在主链结构上与所设计的聚合物一致。

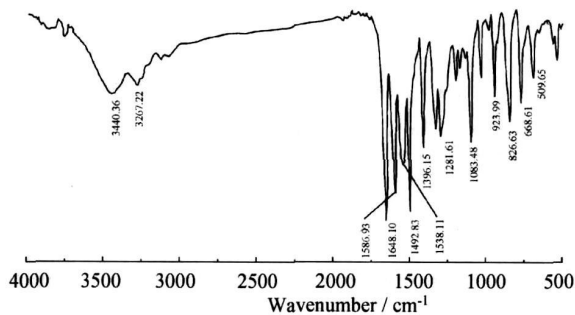


图1 PASK/A 的红外谱图

Fig. 1 IR spectra of PASK/A

2.2.2 紫外光谱分析

由于聚合物可微溶于无水乙醇, 因此选用无水乙醇作为溶剂, 在 40°C 的超声波中振荡 20min, 静置, 将上层清液稀释后作为样品以无水乙醇做参比液进行测试。

图2为4,4'-二氟二苯甲酮和PASK/A的紫外图谱。从图2可以看出随着聚合物的形成, 紫外图谱中对应吸收峰的位置都发生了红移, 这与聚合物结构中将形成大 π 共轭体系的预期效果是一致的。同时, 聚合物的紫外图谱中还出现了0号吸收峰, 0号峰是典型的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收峰, S更易发生 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 对比4,4'-二氟二苯甲酮的图谱, 在此将0号峰归结为S的 $\pi-\pi^*$ 特征吸收峰。

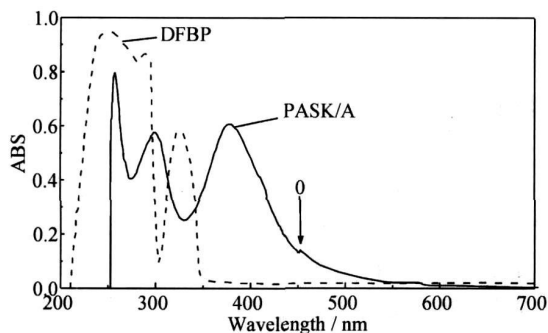


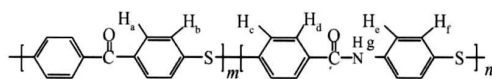
图2 PASK与DFBP在无水乙醇中的紫外谱图

Fig. 2 UV spectra for PASK/A and DFBP in the solvent of absolute ethanol

2.2.3 核磁共振分析

共聚物PASK/A可微溶于丙酮, 因此选用氘代丙酮作为溶剂, 在超声波中振荡 20min 后静置, 取上层清液作为样品待测。

其聚物的分子式如下:



由共聚物的分子式知, 理论上应有6组与苯环关联的H, 即为结构中的 H_a, H_b, H_c, H_d, H_e 和 H_f 。但从图3可以看到, 实际呈现出4组峰。但是4组氢的积分面积不相等为 $2.00: 2.16: 1.97: 1.92$ 。可以认为是因为 H_a 和 H_b 分别与 H_c 和 H_d 的1,4取代所连接的两个基团近似相同, 所以它们所处的化学环境近似相同, 导致它们的化学位移也近似为等同。在核磁图谱上4组峰面积积分应该有很大差异, 但是由于共聚物中引入酰胺基团数量的相对较多, 即本来是 $H_e: H_f: H_a: H_c$ 为 $1: 1: 1: 1$, 由于少量的酮官能团的引入使积分峰面积偏离理论值, 而差别不大。 H_g 是酰胺中 N-H 的化学位移, 由于酮官能团的影响, 使 H_g 的化学位移值变大, 且酰胺中的氢相对比较活泼使峰形变钝。

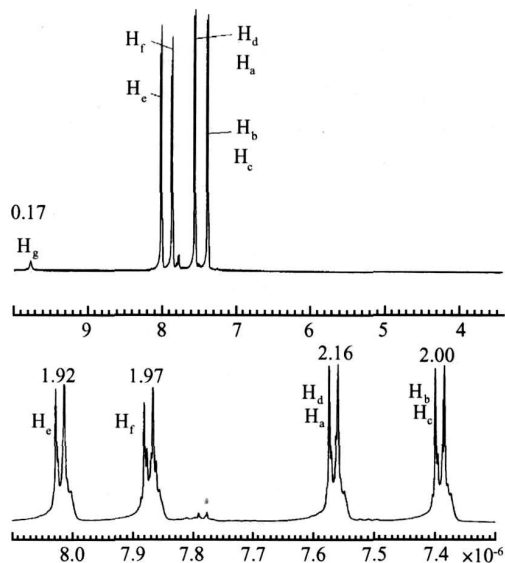


图3 PASK/A 的核磁共振图谱

Fig. 3 ^1H -NMR spectra of PASK/A

2.2.4 聚集态结构表征

样品的处理: 将自制的 PASK、PASK/A、PASA 树脂粉末置于烘箱中 80°C 干燥 3h。

测试条件: Cu 靶, 4kV, 25mA; 狭缝: 石墨单色器; 扫描范围 $2\theta: 10\sim 40^\circ$; 扫描速度: $0.03^\circ/\text{s}$ 。所得 XRD 图谱如图4所示。

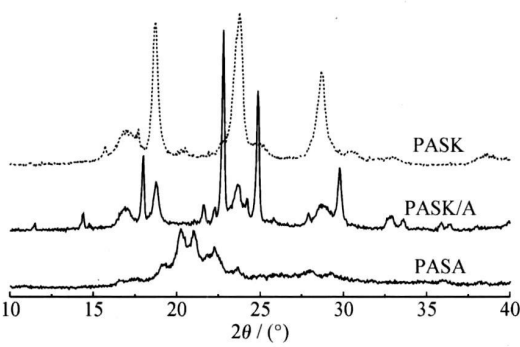


图4 PASK/A, PASK 和 PASA 的 XRD 衍射图谱
Fig. 4 XRD spectra of PASK/A, PASK and PASA

图4为共聚物 PASK/A 与 PASK、PASA 的 XRD 衍射图,由图4可以看出 PASK, PASA 均有强的衍射峰,是典型的结晶聚合物。所形成的共聚物 PASK/A 分子链结构规整,结晶倾向显著,同时由于酰胺基团的引入,聚合物的分子链之间具有一定的氢键作用,因此使聚合物更易于结晶。对比 PASK 与共聚物 PASK/A 的 XRD 图可以看出,在 25° 处出现两种均聚物都没有的强峰,这说明共聚物的聚集态结构与两种均聚物结构都有差异,结合红外与紫外图谱,也再次肯定了合成的产品是共聚物而非两种均聚物的混合物。

2.2.5 热性能

将制得的 PASK/A, PASA 树脂进行 DSC 分析与常规 TG 分析,样品制作的具体操作为:在 130℃ 左右进行热处理 12h,退火后进行测试。测试结果见图5和图6。

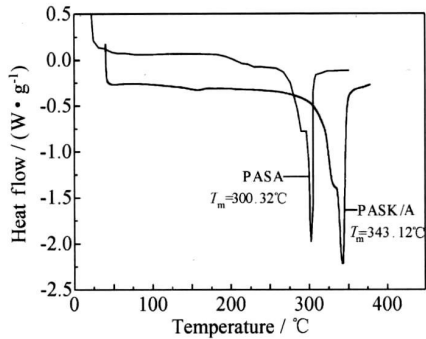


图5 PASA, PASK/A 的 DSC 曲线
Fig. 5 DSC curves of the PASA and PASK/A

由图5共聚物与 PASA 的 DSC 曲线分析可知,共聚物 PASK/A 的熔点为 343.12℃,保留了聚芳硫醚酮优良的耐热性能(聚芳硫醚酮 $T_m = 310 \sim 340^\circ\text{C}$ ^[8]),同 PASA 的熔点 300.32℃ 相比,提高了 40℃,因此,该共聚物是一种耐热性能优良的聚合物。

图6为 PASA、PASK/A 的 TG 曲线,将它们的起始热失重温度 T_i 、最大失重速率处的分解温度 T_{max} 、

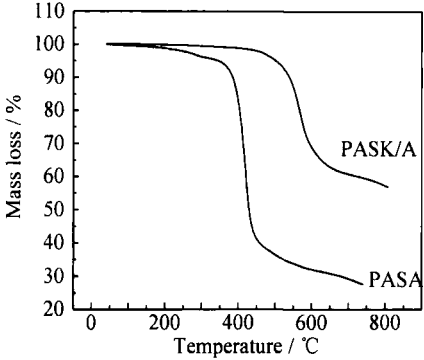


图6 PASA, PASK/A 的 TG 曲线
Fig. 6 TG curves of the PASA and PASK/A

表1 PASK/A, PASA 的 TG 分析数据

Table 1 The TG analysis of PASK/A and PASA

Sample	$T_i / ^\circ\text{C}$	$T_{max} / ^\circ\text{C}$	$T_{end} / ^\circ\text{C}$
PASK/A	530.21	570.0	601.51
PASA	398.89	437.64	545.10

终止分解温度 T_{end} 的具体数据列于表1。由表1可以看出,共聚物 PASK/A 的热稳定性远高于 PASA;同时,共聚物的热稳定性也高于 PASK(PASK 的起始热失重温度为 485℃,最大失重速率处的温度约为 530℃^[9])。由此可见本工作合成的 PASK/A 树脂是一种热稳定性能优异的聚合物。

2.2.6 溶解性实验

将合成的聚合物作了初步的溶解性实验,聚合物在常用溶剂中的溶解性列于表2,从表2发现该共聚物同 PASK 相比溶解性有一定改善,在室温下可微溶于 NMP、丙酮、乙醇等有机溶剂。原因可能是在大分子主链中引入了柔性的酰胺基团,破坏了 PASK 分子的对称性和重复规整度,使分子链间的堆砌变得不规整,增大了分子间的空隙,使得溶剂分子较容易渗入到分子链间,进而改善了其溶解性能。同时可能共聚物中形成了特殊的结构使聚合物的溶解性能得到了改善。

3 结论

(1) 在常压下采用复合催化体系和二次投料的形式成功地合成了聚苯硫醚酮/酰胺共聚物,并且优化了聚苯硫醚酮/酰胺的合成条件。该方法相对于高压合成法来说,具有反应条件温和,易于控制,可有效降低树脂合成成本和能耗的优点。

(2) 通过红外、紫外光谱、核磁共振等一系列有效的表征手段,对聚合物的链结构进行表征,表明在

PASK 的主链结构上引入了酰胺基团, 聚合物为所设计的结构, 达到了预期目标;

(3) 发现共聚物 PASK/A 同 PASA 相比具有更

优良的耐热性能和热稳定性; 并对其溶解性能进行研究, 发现共聚物一定程度改善了 PASK 的溶解性能, 从而弥补了聚苯硫醚酮溶解性差的缺点。

表 2 PASK/A 在一些常用溶剂中的溶解性

Table 2 The solubility of PASK/A in some common solutions

Solvent	Room temperature	High temperature	Solvent	Room temperature	High temperature
Concentrated sulfuric acid	+	+	Cyclohexane	—	—
N-methylpyrrolidone(NMP)	Δ	Δ	Dimethyl Sulfoxide(DMSO)	Δ	Δ
Tetrahydrofuran(THF)	Δ	Δ	Dimethyl formamide(DMF)	Δ	Δ
Dioxane	Δ	Δ	Chloroform	Δ	Δ
Acetone	Δ	Δ	Absolute ethyl alcohol	Δ	Δ

(+): Soluble, (Δ): Slightly soluble, (—): Insoluble

参考文献

[1] 杨杰,王华东,龙盛如,等. 高性能结构材料聚芳硫醚[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(4): 63– 66.

[2] BOBSEIN R L, Jr E C. USA Patent, 4808698. 1989.

[3] CAMPBELL R W. USA Patent, 4102875. 1978.

[4] CAMPBELL R W. USA Patent, 4016145. 1977.

[5] 尹维英,周宝文,李风亭,等. 耐高温腐蚀树脂聚芳硫醚酮(PKS)的合成[J]. 工程塑料应用, 1995, 23(3): 12– 15.

[6] 周祚万,伍齐贤,陈永荣等. 聚苯硫醚酰胺的合成与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 1992, (5): 26– 29.

[7] 许双喜. 聚苯硫醚酮/酮共聚物的合成、表征及性能研究[D]. 四川

大学硕士学位论文, 2005.

[8] FREDERICK G J. Europe Patent, 0 274 754.

[9] 余自力,杨杰,伍齐贤,等. 聚苯酮硫醚(PPSK)的合成和表征[J]. 四川大学学报(自然科学版), 1991, 28(4): 501– 505.

收稿日期: 2007-02-05; 修订日期: 2007-08-11

作者简介: 汤霞(1981–), 女, 硕士研究生, 主要从事高分子材料的合成与改性研究, 联系地址: 四川大学东区分析测试中心(610064)。E-mail: gogotang24@126.com

(上接第 48 页)

da/dN 的下降幅度显著变小之前的部分呈抛物线状; 其后, 由于 da/dN 逐渐趋近于 0, 故 α -N 曲线也逐渐趋近于水平线。也就是说, 在上限温度较高时, α -N 曲线只具有上限温度较低条件下 da/dN 达到最大值之后所具有的特征和规律。

4 结论

(1) 金属热疲劳的 α -N 曲线可用“单组试样法”, 通过测试样在不同循环次数表面裂纹长度的方法测定。

(2) 试样表面的粗糙度对裂纹长度的测量精度有重要影响。要清晰准确地观察和测量出试样的表面裂纹, 必须对试样表面进行打磨和抛光, 其粗糙度 R_a 至少应 ≤ 0.1 ; 当裂纹较细或较短时, 试样 R_a 应 ≤ 0.028 , 显微镜的放大倍数应 ≥ 100 。

(3) 金属热疲劳的 α -N 曲线可按 da/dN 的变化, 分为 da/dN 随循环次数递增和其后随循环次数递减

两个阶段。因此, α -N 曲线是非线性的, 用多项式拟合 α -N 曲线, 能较好地反映金属材料从裂纹起始到最终停止扩展全过程的裂纹扩展规律。

(4) 试验温度对 α -N 曲线有显著影响。当上限温度达到某一温度以上时, α -N 曲线只具有上限温度较低条件下 da/dN 达到最大值之后所具有的特征和规律。

参考文献

[1] HB6660– 1992, 金属板材热疲劳试验方法[S].

[2] 中国航空材料手册编辑委员会. 中国航空材料手册(2)[M]. 第 2 版. 北京: 中国标准出版社, 2002 70

[3] 郭秀芬,王海清. DZ-22 定向铸造合金晶体取向和试验温度对热应力疲劳性能的影响[J]. 航空材料, 1984, (6): 1– 4

收稿日期: 2007-04-26; 修订日期: 2007-08-10

作者简介: 韩增祥(1949–), 男, 工程师, 研究方向为金属的热疲劳, 联系地址: 北京 81 信箱 23 分箱(100095)。