第 29 卷第 1 期　　河 北 科 技 大 学 学 报　　Vol. 29, No. 1
2008 年 3 月　　Journal of Hebei University of Science and Technology　　Mar. 2008

文章编号: 1008-1542(2008)01-0020-03

工程塑料聚醚醚酮的合成与表征

李　英[1], 张亚通[2], 张星辰[1]

(1. 石家庄学院化工学院, 河北石家庄　050035; 2. 河北科技大学人事处, 河北石家庄　050018)

摘　要: 采用付氏烷基化法, 以氟苯、四氯化碳为原料, 无水三氯化铝为催化剂, 合成单体 4, 4'-二氟二苯甲酮; 再以二苯砜为溶剂, 在无水碳酸钾/碳酸钠的催化下, 通过对苯二酚与 4, 4'-二氟二苯甲酮进行亲核取代反应, 合成了聚醚醚酮(PEEK), 并探讨了反应温度对相对分子质量的影响。通过 IR, DSC 和 TG 对聚醚醚酮的结构与性能进行了表征。TG 测试表明, 在 N_2 气氛下 PEEK 初始分解温度为 541 ℃, 且到 1 200 ℃时也没分解完全; 由 DSC 分析可知, PEEK 熔点为 335.67 ℃。

关键词: 聚醚醚酮; 亲核取代; 合成; 表征

中图分类号: O632.32　　　文献标识码: A

Synthesis and characterization of PEEK

LI Ying[1], ZHANG Ya-tong[2], ZHANG Xing-chen[1]

(1. College of Chemical Engineering, Shijiazhuang Institute, Shijiazhuang Hebei 050035, China; 2. Personnel Department, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: 4, 4'-difluorodibenzophenone is prepared based on fluorophenyl and carbon tetrachloride, using anhydrous aluminum muriate as catalyzer. Polyether ether ketones are prepared by the nucleophilic reaction of hydroquinone with 4, 4'-difluorodibenzophenone using diphenylsulfone as solvent in the presence of anhydrous K_2CO_3/Na_2CO_3; the effect of the reaction temperature on molecular weights is discussed. The polymers are characterized by IR, DSC and TG, and the struction is proved to be PEEK. TG studies show the polymer is stable up to 541 ℃ with a char yield at 1 200 ℃ in N_2 atmosphere; the DSC studies show the melting point of the polymer is 335.67 ℃.

Key words: PEEK; nucleophilic reaction; synthesis; characterization

聚醚醚酮(PEEK)是一种半晶态芳香族塑性工程塑料, 具有耐热等级高、耐辐射、耐化学药品、冲击强度高、耐磨性和耐疲劳性好、阻燃及电性能优异等特点, 以其出色的物理、力学性能, 在许多领域可以替代金属、陶瓷等传统材料, 是当今热门的高性能工程塑料之一, 已经在航空航天、电子电气、医疗、能源、电力、机械、汽车、涂料等领域获得了广泛的应用并成为不可或缺的关键材料[1~6]。

笔者采用自制的 4, 4'-二氟二苯甲酮为原料, 通过亲核取代反应合成 PEEK, 所合成的 PEEK 熔点高于文献值[7, 8], 提高了收率, 降低了成本。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

氟苯: 98% (体积分数), 沸点为 85 ℃, 无色液体; 四氯化碳: 98% (体积分数), 沸点为 76.8 ℃, 无色液体;

收稿日期: 2007-10-30; 修回日期: 2007-12-04; 责任编辑: 张士莹

作者简介: 李　英(1970-), 女, 河北晋州人, 副教授, 博士, 主要从事功能高分子材料方面的研究。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　　http://www.cnki.net

三氯化铝: 99% (质量分数), 浅黄色粉末状结晶; 对苯二酚钠盐(HQ): 在 N_2 保护下利用丙酮重结晶, 并于真空下干燥(HPLC 测试其纯度为 99.86%); 4, 4'-二氟二苯甲酮(DFBP): 自制, 采用甲醇重结晶(HPLC 测试其纯度为 99.95%); 无水碳酸钾: AR 级, 使用前于 100 ℃真空干燥; 无水碳酸钠: AR 级, 使用前于 100 ℃真空干燥; 二苯砜: 工业品, 纯度为 98%, 使用前用丙酮重结晶; N, N-二甲基甲酰胺: AR 级, 储存时加入干燥的分子筛(4A), 使用前减压蒸馏; N-甲基吡咯烷酮: AR 级, 储存时加入干燥的分子筛(4A), 使用前减压蒸馏。

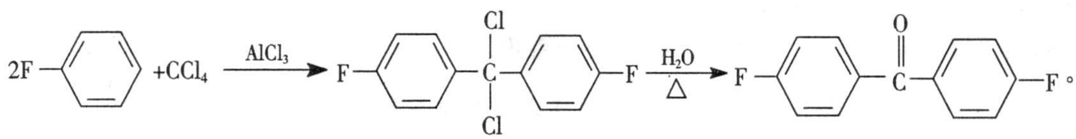
乌氏黏度计(特性黏度 η的测定: 25 ℃下, 在 0.2 g 样品中溶入 20 mL 的浓硫酸); Nexus470 FTIR 型傅里叶红外光谱仪(KBr 压片); TG/SDTA 热重分析仪(升温速率为 10 $K \cdot min^{-1}$, N_2 流速为 30 $mL \cdot min^{-1}$); 德国耐驰热流型 DSC2000, 升温速率为 10 $K \cdot min^{-1}$。

1.2　单体 4, 4'-二氟二苯甲酮的合成

合成 PEEK 树脂的关键单体 4, 4'-二氟二苯甲酮的方法很多, 主要有苯系化合物缩合法、卤素交换法、催化羰基化法、二氯乙烯氧化法、付氏烷基化法以及重氮化法 6 种生产方法, 其中前 4 种方法在不同程度上存在反应收率低、条件苛刻、异构体等杂质含量高、精制工艺复杂和生产成本高等缺点。目前的生产方法主要是付氏烷基化法和重氮化法。本实验采用付氏烷基化法, 该法原料易得, 反应条件温和, 合成路线短, 收率较高, 生产成本低。

1.2.1　化学反应式

单体 4, 4'-二氟二苯甲酮的合成反应式见式(1)。

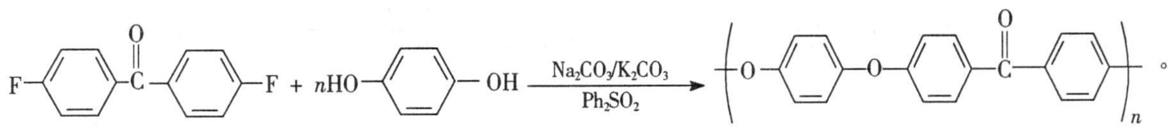

(1)

1.2.2　实验操作

在装有回流冷凝器、电动搅拌装置的反应器中, 加入计量的四氯化碳、无水三氯化铝, 搅拌下降温至 −5~0 ℃, 滴加氟苯, 室温下搅拌反应 4 h, 至氯化氢气体逸出不明显时放置过夜。次日加入冰水, 进行水蒸气蒸馏, 回收四氯化碳和氟苯, 分离酮层, 水层用苯提取后并入酮层。冷却至析出晶体, 得到浅棕色结晶为粗品, 再用甲醇重结晶, 得到白色片状结晶, 熔点为 109.64 ℃, 收率为 68%, 高于文献报道。

1.3　PEEK 的合成

PEEK 树脂主要是以 4, 4'-二氟二苯甲酮与对苯二酚钠盐为原料, 以二苯砜为溶剂, 溶液在无水条件下于 300~340 ℃进行缩聚反应, 得到的聚合物经脱溶剂、去盐、水洗, 然后于 140 ℃真空中干燥制得产品。将二苯砜与 4, 4'-二氟二苯甲酮放入 1 000 mL 的圆底三口烧瓶中, 在高纯 N_2 的保护下升温使之熔融并升至 180 ℃, 加入对苯二酚、无水碳酸钾/无水碳酸钠, 缓慢升温至 250 ℃, 恒温反应 30 min 后, 升温至 320 ℃反应 3 h, 停止加热, 继续在 N_2 保护下自然冷却, 当冷却到室温时, 加入一定量的丙酮煮沸直到产物可倒出为止。将粗产品用粉碎机粉碎, 用丙酮和去离子水洗涤 6 次, 以除去粗产品中的溶剂和无机盐, 烘干得到白色粉末状纯化产物, 聚合物的合成反应式见式(2)。


(2)

2　结果与讨论

2.1　PEEK 的 IR 分析

所制聚合物的红外谱图见图 1。图 1 中: 1 650 cm^{-1}为 C ═O 伸缩的振动谱带; 1 595 cm^{-1}和 1 500 cm^{-1}为 R—O—R 苯环的平面内振动谱带; 1 305 cm^{-1}为 R—CO—R 苯环的平面内振动谱带; 1 233 cm^{-1}为 R—O—R 的不对称伸缩振动谱带; 1 161 cm^{-1}为芳醚或芳酮结构中苯环的 C—H 平面内弯曲振动吸收谱带; 928 cm^{-1}为 R—CO—R 的对称伸缩振动谱带; 840 cm^{-1}和 764 cm^{-1}为苯环的 C—H 平面外弯曲振动吸收谱带, 且 840 cm^{-1}为芳环对位取代的特征峰。

2.2　PEEK 的热失重(TG)分析

PEEK 的热失重分析结果见表 1。由表 1 可以看出, 所制备的 PEEK 的初始分解温度很高(541 ℃), 在

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

575 ℃分解速率最高。另外实验可得当温度达到 1 200 ℃时, 其残余物的质量分数仍大于 30%, 说明所制得的 PEEK 热性能非常稳定。

表 1 PEEK 的 TG 数据分析

Tab. 1 TG analysis of PEEK

项 目	对应的温度值/ ℃
初始分解温度	541
最大分解速率温度	575
失重 5 % 的温度	561
失重 20 % 的温度	581
失重 50 % 的温度	869

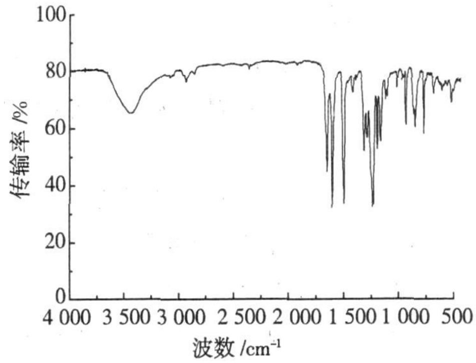


图 1 PEEK 的红外谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of PEEK

2.3 PEEK 的差热(DSC)分析

对所合成 PEEK 进行差热分析, 可知其为结晶性聚合物, 具有一定宽度的熔融吸热峰, 对应的熔点为 335.67 ℃, 与文献值相符。

2.4 反应温度对产品相对分子质量的影响

用乌氏黏度计测定了不同反应温度得到的 PEEK 的黏度, 考察了不同反应温度对 PEEK 相对分子质量的影响。表 2 列出了制备 PEEK 时二苯砜中不同的终止温度。

表 2 二苯砜中不同的终止温度制备 PEEK

Tab. 2 Different temperature to produce PEEK in diphenylsulfone

终止温度/ ℃	终止反应时间/ h	黏度
280	3.0	0.54
300	3.0	0.58
320	3.0	0.90

由表 2 可看出, 随着反应温度的降低, 产品的黏度降低, 说明相对分子质量呈下降趋势。

3 结 论

1) 采用付氏烷基化法合成了单体 4, 4'-二氟二苯甲酮, 提高了收率, 降低了成本。

2) 以对苯二酚与自制 4, 4'-二氟二苯甲酮进行亲核取代反应, 采用阶段升温工序与新的后期处理操作, 所制得的聚合物的熔点不仅超过文献值, 而且避免了聚合完成后高温倒出聚合物的危险及溶剂二苯砜的升华。

3) 本工艺对实验室操作不仅更安全, 而且更经济环保, 对工业操作也具有一定的参考价值。

参考文献:

[1] SEARLE O B, PFEIFFER R H. Victrex poly(ethersu1fone) (PES) and victrex poly(etheretherketone) (PEEK)[J]. Polymer Engineering and Science, 1985, 25(8): 474-476.

[2] SHAM C K, GUERRA G, FRANK E. Blends of two poly(aryl ether ketones)[J]. Polymer, 1988, 29(6): 1 016-1 020.

[3] 林有希, 高诚辉. PEEK 的改性及应用[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(9): 64-67.

[4] 唐旭东, 王 艳, 贺征华. 特种工程塑料聚芳醚酮的研究进展[J]. 天津科技大学学报, 2006, 21(1): 29-32.

[5] 王宝成, 李 鲲, 周海鸥. 高性能工程塑料聚醚醚酮的开发研究[J]. 化工科技, 2006, 14(5): 46-48.

[6] 刘天西, 张宏放, 韩 平, 等. 热处理对聚醚醚酮晶体结构参数及结晶度的影响[J]. 高等学校化学学报, 1996, 17(7): 1 142-1 146.

[7] PONT D. Boron trifluoride hydrogen fluoride catalyzed synithesis of poly (aomatic sulfone) and poly (aromatic ketone) polymers[P]. US: 3442857, 1969-02-05.

[8] RAO V L, SIVADASAN P. Synthesis and properties of polyether ketones[J]. Eur Polym J, 1994, 30(12): 1 381-1 388.

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net