

高磺化度芳香聚醚醚酮的合成与表征

刘盛洲 王 烽 陈天禄

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要 用 3,3'-二磺酸钠基-4,4'-二氟二苯酮合成了具有高磺化度的荷电聚醚醚酮。用红外吸收光谱及 DSC 对其进行了表征。研究了共聚物的组成、热稳定性、溶解性、成膜性及磺化度对共聚物性能的影响。

关键词 聚醚醚酮; 共聚物; 磺化

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2001)03-0494-04

以磺化单体为原料制备含磺酸钠侧基的聚醚醚酮是制备荷电聚醚醚酮的一种行之有效的新方法,它克服了由后磺化改性引起的聚合物链的交联与降解^[1~5],并且易于控制聚合物的磺化度。Ueda 等^[6]首先用带有磺酸钠侧基的 4,4'-二氯二苯砜与双酚 A 聚合,直接制备了含有磺酸钠侧基的聚醚醚砜。我们分别报道了由磺化双酚单体和磺化双氟单体制备荷电聚醚醚酮,并将其应用于离子交换膜和气体除湿膜方面^[7~10],但用磺化双氟单体一直没有得到高磺化度的聚醚醚酮产物。由高磺化度的聚醚醚酮所制备的离子交换膜,由于其固定离子浓度高,可以大大提高其离子导电能力,可用作性能优异的电渗析膜和燃料电池固体电解质隔膜。本工作以 3,3'-二磺酸钠基-4,4'-二氟二苯酮为原料,合成了具有高磺化度的荷电聚醚醚酮,并进行了表征。

1 实验部分

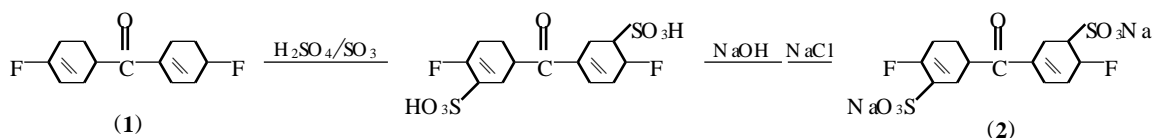
1.1 试剂和仪器

4,4'-二氟二苯酮购于 Aldrich 化学试剂公司,直接使用;二甲基亚砜、二甲基甲酰胺和甲苯经蒸馏后,放入 4A 分子筛保存;无水碳酸钾使用前在 150℃ 下烘 10 h;其它试剂未经处理直接使用。

Bo-RAD (FTS-7) 傅里叶变换红外光谱; Perkin-Elmer 7 Series 热分析仪,升温速度 10℃/min; Perkin-Elmer DSC-7 型差扫描量热仪,升温速度 10℃/min。

1.2 3,3'-二磺酸钠基-4,4'-二氟二苯酮的合成

将 10 g 4,4'-二氟二苯酮(1)溶于 20 mL 发烟硫酸(SO_3 , 50%)中,溶液呈红色,加热至 100℃,搅拌反应 10 h,冷却至室温。将反应液倒入 120 mL 冰水中,冷却后向其中加入 NaCl 直到析出沉淀为止,过滤,干燥,粗产品用水和乙醇的混合液重结晶,得白色针状晶体。过滤,置于真空烘箱(120℃)中干燥 24 h,产量 18.4 g (87%)。反应式如下:



1.3 高磺化度聚醚醚酮的合成

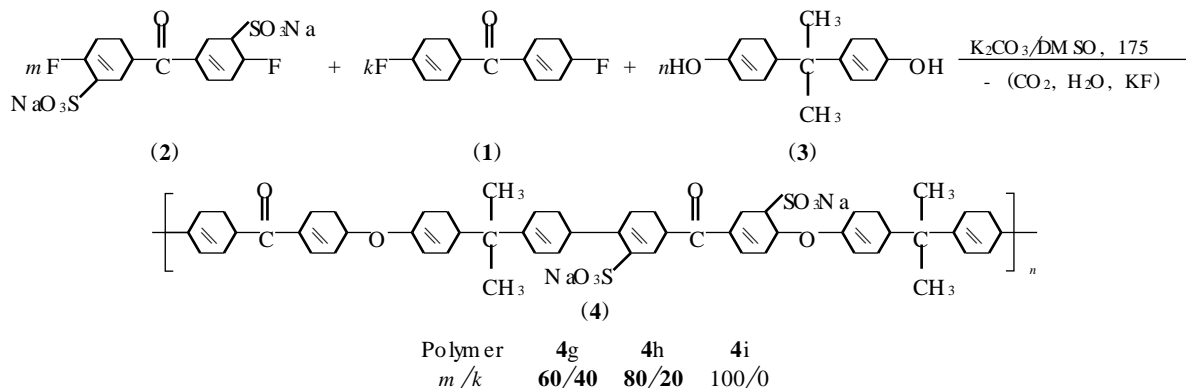
向装有 Dean-Stark 分水器和通氮管的 100 mL 三颈瓶中加入 4,4'-二氟二苯酮(单体 1), 3,3'-二磺酸钠基-4,4'-二氟二苯酮(单体 2), 双酚 A (单体 3) 和碳酸钾, 加入 20 mL 二甲基亚砜和 10 mL 甲苯, 在 150℃ 下搅拌反应混合物 4 h 以除去水分。然后慢慢升温至 175℃, 2 h 后, 向其中加入二甲基

收稿日期: 1999-08-05

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 29774032)资助

联系人简介: 陈天禄(1942 年出生), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事芳杂环高分子及开环聚合研究

亚砷以稀释粘稠的溶液, 维持 175 继续反应 4 h. 将产物冷却并用二甲基甲酰胺稀释后, 倒入 500 mL 甲醇中析出沉淀, 过滤, 用水和甲醇洗涤产物以除去其中的无机盐和溶剂. 最后, 置于真空烘箱中在 100 下干燥 24 h. 反应式如下:



2 结果与讨论

2.1 高磺化度聚醚醚酮的合成与表征

使用不同配比的单体 1 和单体 2 与双酚 A 进行亲核共聚, 可得到不同磺化度的聚醚醚酮(表 1), 聚合产率都在 90% 以上。各种磺化度的聚合物的比浓粘度都在 0.8 dL/g 以上且成膜性良好, 表明聚合物都具有较高的分子量。由表 1 可以看出, 在相同的反应条件下, 随着共聚物中磺化单体 2 含量的增加, 聚合物的比浓粘度呈降低趋势, 说明磺化单体在反应物中所占比例越高, 越不利于生成高分子量的荷电聚醚醚酮。我们认为这是三个方面的原因共同作用的结果: 第一, 磺酸钠是一个吸电子基团, 使与 F 相连 C 的正电荷密度增加, 促进亲核取代反应; 第二, 磺酸钠基团体积大, 反应过程中空间位阻效应不利于亲核缩聚反应; 第三, 随着磺化度的增加, 聚合物在二甲基亚砷中的溶解度降低, 不利于聚合反应的进行。其中由磺化单体 2 与双酚 A 的聚合反应后期聚合体系中出现沉淀。第二和第三方面作用之和大于第一方面的作用, 所以导致磺化单体比例越高, 聚合产物分子量越低。

Table 1 Synthesis of poly(ether ether ketone)s^a

Comp.	Amount of 2		Amount of 1		Amount of BPA 3		Amount of K ₂ CO ₃ /g	Yield (%)	[η] _{inh} ^b / (dL · g ⁻¹)
	<i>m</i> /g	<i>n</i> /mmol	<i>m</i> /g	<i>n</i> /mmol	<i>m</i> /g	<i>n</i> /mmol			
4a	—	—	2 182 1	10 00	2 282 9	10 00	1 52	99	1 40
4b	0 211 1	0 500	2 072 9	9 50	2 282 9	10 00	1 52	99	1 27
4c	0 423 3	1 00	1 963 8	9 00	2 282 9	10 00	1 52	98	1 26
4d	0 844 6	2 00	1 745 6	8 00	2 282 9	10 00	1 52	99	1 03
4e	1 266 9	3 00	1 527 4	7 00	2 282 9	10 00	1 52	96	0 87
4f	1 689 2	4 00	1 309 2	6 00	2 282 9	10 00	1 52	95	0 85
4g	2 533 8	6 00	0 872 8	4 00	2 282 9	10 00	1 52	94	0 89
4h	3 378 4	8 00	0 436 4	2 00	2 282 9	10 00	1 52	93	1 23
4i	4 222 9	10 00	—	—	2 282 9	10 00	1 52	90	0 83

a 4a- 4f: Cited from reference [7]; *b* Inherent viscosity measured at a concentration of 0.5 g/dL in DMF at 25 ± 0.1 °C.

由于荷电聚醚醚酮属于聚电解质,聚合物的比浓粘度除受分子量影响外,还受聚电解质分子间相互作用的影响。聚电解质中磺酸钠基团含量越高,分子间相互作用越强,比浓粘度越大。聚合物 4g 与 4h 分子量降低,比浓粘度反而增加,这可能是由于后者对比浓粘度的影响大于前者对比浓粘度的影响所致。

IR 谱是表征特定化学基团的强有力的手段之一。为了验证磺酸钠基团的引入及聚合反应过程中是否存在交联副反应, 我们研究了 3 种不同磺化度聚合物 4g, 4h 和 4i 的红外谱图(图 1)。图 1 中 $1\,032\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是磺酸钠基团中 $\text{S}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, $1\,252$ 和 $1\,084\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别是磺酸钠基团中 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的非对称和对称伸缩振动峰。 710 cm^{-1} 处为磺酸钠基团中 $\text{S}-\text{O}$ 的伸缩振动峰。在 $1\,140\sim 1\,110\text{ cm}^{-1}$ 范围内未出现由交联副反应产生的特征吸收峰。

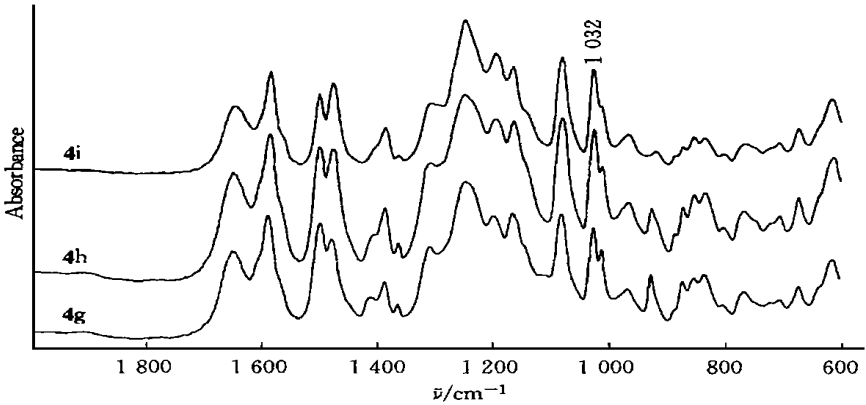


Fig 1 IR spectra of polymers 4g, 4h and 4i

2 2 聚合物的性能表征

2 2 1 聚合物的溶解性 表 2 列出了不同磺化度荷电聚醚醚酮在几种溶剂中的溶解性 从表 2 数据可以看出, 随着磺化单体 2 含量的增加, 聚合物在非质子性极性溶剂中的溶剂性能降低, 而在质子性极性溶剂中的溶解性能增强 这是由于随着磺化度的增加, 聚合物的离子性越来越强, 从而更易溶于质子性极性溶剂中

Table 2 Solubility of poly(ether ether ketone)s*

Solvent	Poly(ether ether ketone)s								
	4a	4b	4c	4d	4e	4f	4g	4h	4i
<i>N,N</i> -Dimethylformamide	+	+	+	+	+	+	+	+	+ h
Dimethyl sulfoxide	+	+	+	+	+	+	+	+	+ h
Chloroform	+	+	SW	SW	-	-	-	-	-
Water	-	-	-	-	-	SW	SW	SW	+ h
Methanol	-	-	-	-	-	-	-	-	SW
Methanol+ Water (Volume ratio 1 : 1)	-	-	-	-	SW	SW	+	+	+
Acetone	+	+	SW	-	-	-	-	-	-

* Solubility: (+) soluble at room temperature, (+ h) soluble under heating, (SW) swollen, (-) insoluble

磺酸钠基团为强给电子基团, 与强亲电子性溶剂水之间存在着溶剂化作用 聚合物中磺酸钠基团含量越高, 溶剂化作用越强, 越有利于聚合物在水中的溶解 因而随着磺化度的增加, 聚合物 4a—4i 在水中的溶解性逐渐增强, 其中单体 2 与单体 3 的均聚产物即磺化度为 2.0 的产物 4i 溶于水

磺化聚醚醚酮对混合溶剂比较敏感, 如聚合物 4g, 4h 和 4i 在常温下既不溶于水, 也不溶于甲醇, 却易溶于甲醇和水体积比为 1 : 1 的混合溶剂中

2 2 2 聚合物的热稳定性 表 3 为聚合物 4a—4i 的热性能数据

Table 3 Thermal stability of poly(ether ether ketone)s

Polymer	T_g/K^a	T_{10}/K^b		Polymer	T_g/K^a	T_{10}/K^b		Polymer	T_g/K^a	T_{10}/K^b	
		in air	in N ₂			in air	in N ₂			in air	in N ₂
4a	155	513	527	4d	177	464	483	4g	ND ^c	428	446
4b	159	505	515	4e	202	446	467	4h	ND ^c	422	438
4c	165	480	496	4f	ND ^c	438	454	4i	ND ^c	417	430

a Determined in nitrogen atmosphere; b temperature at weight loss of 10%; c not being detected

DSC 曲线表明 4a—4i 均为无定型聚合物 从 4f 开始, 在 273~ 653 K 范围内未观测到聚合物的 T_g , 可能其 T_g 值大于 653 K 4a—4i 均能耐热至 400 . 随着磺酸钠基团含量的增加, 其 10% 失重温度降低, 这可能是由于磺酸钠基团的分解温度低于分子链降解温度所致 其它的磺化聚合物也有类似现象^[11, 12].

DSC 曲线没有任何吸热峰或放热峰出现, 说明在加热过程中未出现交联副反应

2 2 3 聚合物的成膜性 聚合物 4g—4i 都能够成膜, 其中 4g 的膜在热水中溶胀很小, 4h 的膜在热水中溶胀较严重, 而由 4i 所成的膜则溶于热水中

参 考 文 献

- 1 Litter M. I., Marvel C. S. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed [J], 1985, **23**: 2 205—2 223
- 2 Ogawa T., Marvel C. S. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed [J], 1985, **23**: 1 231—1 241
- 3 Lee J., Marvel C. S. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed [J], 1984, **22**: 295—301
- 4 Bishop M. T., Karasz F. E., Russo P. S. Macromolecules[J], 1985, **18**: 86—93
- 5 LU HuiJuan(吕慧娟), SHEN Lian-Chun(申连春), WANG CaiXia(王彩霞) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1998, **19**(6): 984—988
- 6 Ueda M., Toyota H., Ouchi T. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed [J], 1993, **31**: 853—858
- 7 Wang F., Chen T., Xu J. Macromol Rapid Commun [J], 1998, **19**: 135—137
- 8 Wang F., Chen T., Xu J. Macromolecular Chemistry and Physics[J], 1998, **199**: 1 421—1 426
- 9 Wang F., Chen T., Xu J. Polymer[J], 1999, **40**: 795—799
- 10 L U Sheng-Zhou(刘盛洲), WANG Feng(王 烽), CHEN Tian-Lu(陈天禄). Conference on Polymer Science, Chinese Chem. Soc ('99 高分子学术论文报告会)[C], Shanghai, 1999: d84—85
- 11 Guiver M. D., Robertson G. P., Feley S. Macromolecules[J], 1995, **28**: 7 612—7 621
- 12 Hird B., Eisenberg A. Macromolecules[J], 1992, **25**: 6 466—6 474

Synthesis and Characterization of a Series of High Sulfonated Poly(ether ether ketone)s

L U Sheng-Zhou, WANG Feng, CHEN Tian-Lu*

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract A series of high sulfonated poly(ether ether ketone)s were prepared by copolymerization of sodium 5, 5'-carbonylbis(2-fluorobenzenesulfonate) (**2**), 4, 4'-difluorobenzophenone (**1**) and bisphenol A (**3**) in the presence of potassium carbonate in dimethylsulfoxide. The copolymers were characterized by IR and DSC. The influence of degree of sulfonation on the properties of copolymers, such as component, thermal stability, solubility and film ing ability, was studied.

Keywords Poly(ether ether ketone)s; Copolymerization; Sulfonation

(Ed : W, L)