

http://pmse.scu.edu.cn

聚醚酮酮共聚物的结构表征及热分解行为

尚敬诏, 宋平^{2,3}, 李光辉³, 孙庆民³, 王永³, 魏志勇¹

(1.大连理工大学化工学院高分子材料系, 辽宁大连116024; 2.中北大学材料科学与工程学院, 山西太原030051;
3.山东凯盛新材料股份有限公司, 山东淄博255185)

摘要:对聚醚酮酮共聚物的分子结构和热分解行为进行了详细的研究。采用红外光谱、核磁共振氢谱和核磁共振碳谱对聚醚酮酮的结构进行了分析表征, 所得结果与聚合物预期分子结构相一致。由于聚醚酮酮苯环上的氢所处环境相似, 化学位移相近, 出现了部分峰的重叠, 导致核磁共振氢谱难以准确地确定对苯和间苯的比例, 但通过核磁共振碳谱可确定结构中二者的比例。通过差示扫描量热仪、热重分析和热重-红外-气质联用技术对聚醚酮酮的热分解行为进行了研究。结果表明, 随着高温处理时间的延长, 聚合物发生了交联, 结晶能力减弱、玻璃化转变温度升高、熔点降低。与对苯/间苯的比例无关, 聚醚酮酮共聚物的5%失重温度都在559~565 °C之间, 并且加热至800 °C后仍具有较高的残碳量, 说明具有较好的热稳定性。最后, 对其热分解产物及分解机理进行了探究分析。

关键词:聚醚酮酮; 热分解; 热重-红外-气质三联

中图分类号: **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2022)11-000

高新技术的发展对材料的性能提出了更高的要求, 材料被期望既要有钢铁般的强度, 又要具有较轻的质量, 高性能热塑性工程塑料由此应运而生。其中, 聚芳醚酮被认为是以塑代钢的最佳候选材料^[1], 我国更是将聚芳醚酮的研发连续列入“七五”、“八五”、“九五”、“十五”和“863”计划。聚醚酮酮是聚芳醚酮家族中的重要一员, 其熔点和结晶速率可以通过调节聚合过程中对苯二甲酰氯与间苯二甲酰氯的比例进行调节^[2], 是作为热塑性复材基体^[3]、医用植入^[4]、3D打印^[5]等高端制造的一种理想材料。

聚醚酮酮具有耐高温、耐化学腐蚀和优异的力学性能等优点, 然而, 聚醚酮酮优异的耐酸碱腐蚀性使其在常温时很难溶解于一般的化学试剂, 这给其结构表征带来了较大的挑战, 建立对应产品的表征手段迫在眉睫。另一方面作为耐高温的高性能工程塑料, 其高温时的分解行为一直是研究的热点^[6-9], 热分解机理的研究对材料的加工使用乃至新产品的研发都具有十分重要的意义。因此, 本文针对国内自主研发的聚醚酮酮产品, 首先通过红外光谱、核磁共振氢谱和核磁共振碳谱进行了结构表征, 并通

过差示扫描量热分析(DSC)对其在高温处理后的熔融结晶性能进行了研究, 最后借助热重和热重-红外-气质联用技术对热分解过程和分解产物进行了研究, 并对其可能的分解机理进行了探究。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

聚醚酮酮(PEKK)共聚物: 山东凯盛新材料股份有限公司提供的研发样品。本文将对苯二甲酰氯/间苯二甲酰氯投料摩尔比(即 T/I)为50/50, 60/40, 70/30和80/20的样品分别表示为PEKK50, PEKK60, PEKK70和PEKK80。样品特性黏度为0.85左右, 见Tab.1。特性黏度采用乌氏黏度计以95%的浓硫酸为溶剂, 在30 °C恒温水浴条件下测得, 测试前聚醚酮酮样品均在120 °C烘箱中烘干6 h以上。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR): 美国赛默飞公司 Thermo Fisher 6700; 差示扫描量热仪(DSC): 美国TA公司 Q25; 热失重分析仪(TGA): 美国TA公司 Q500; 热失重-红外-气质联用(TG-IR-GC/MS): Netzsch STA449F5-Nicolet IS 20-Agilent 8890-5977B。

Tab.1 Intrinsic viscosity of PEKK copolymers

Samples	$[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$
PEKK50	0.85
PEKK60	0.86
PEKK70	0.85
PEKK80	0.85

1.2 测试与表征

1.2.1 红外分析:采用溴化钾压片、透射法进行分析,扫描波数范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.2.2 $^1\text{H-NMR}$ 分析:使用 Bruker Avance II 400MHz 型核磁共振波谱仪(瑞士布鲁克公司)进行分析。氘代氯仿和三氟乙酸的混合试剂作为溶剂,其中氘代氯仿和三氟乙酸的体积比约为1:1,以四甲基硅烷(TMS)为内标,测设温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.2.3 $^{13}\text{C-NMR}$ 测试:使用 Bruker Avance III 500MHz 型核磁共振波谱仪(瑞士布鲁克公司)进行分析。采用氘代氯仿和三氟乙酸的混合试剂作为溶剂。

1.2.4 DSC 分析:使用铝坩埚,在氮气氛围中进行测试。PEKK80 样品质量约为 4 mg ,首先从 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 $390\text{ }^\circ\text{C}$,并在该温度等温 3 min 以消除热历史。然后再以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率冷却至 $50\text{ }^\circ\text{C}$,记录此过程的DSC降温结晶曲线,在该温度等温 3 min 后,以恒定的升温速率加热至 $390\text{ }^\circ\text{C}$,记录此过程中的升温熔融曲线,以建立标准的结晶熔融曲线。对于高温处理后样品的结晶和熔融行为,首先在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 等温不同的时间,再分别以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降温和升温,记录对应的结晶和熔融曲线。

1.2.5 TGA 分析:取 $5\sim 10\text{ mg}$ 样品置于样品盘中,以氮气为载气,气体流速为 $50\text{ mL}/\text{min}$,测试温度范围

为室温至 $800\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.2.6 热失重-红外-气质联用分析:取适量PEKK80样品在氮气氛围中进行测试。测试温度范围为 $40\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$,加热速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。红外的扫描波数范围为 $650\sim 4000\text{ cm}^{-1}$,在热重的最大分解速率温度 $575\text{ }^\circ\text{C}$ 下,将分解产生的气体通过气质检测,并通过TCD对气体进行检测。

2 结果与讨论

2.1 PEKK 共聚物的红外谱图

红外是表征聚合物结构的常用手段,含不同对苯/间苯比例的聚醚酮酮的红外光谱如图1所示。从红外光谱图可以看出,在 3065 cm^{-1} 出现了苯环C—H的伸缩振动峰, 1587 cm^{-1} 处为苯环碳骨架的吸收振动峰, 1495 cm^{-1} 也是苯环的特征峰;羰基的伸缩振动峰位于 1656 cm^{-1} ;醚键的振动吸收峰位于 1238 cm^{-1} 处; 843 cm^{-1} 处为苯环对位取代的特征峰; 745 cm^{-1} 和 695 cm^{-1} 处为苯环间位取代的特征峰。这与聚醚酮酮共聚物相关基团结构是一致的。

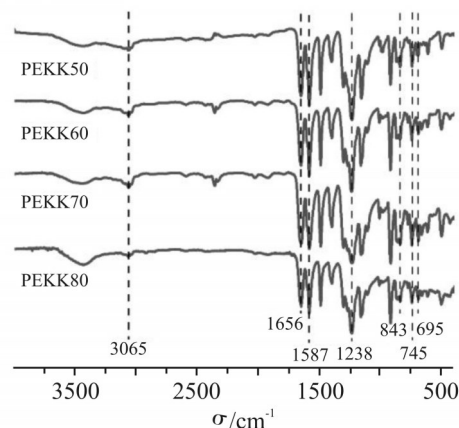
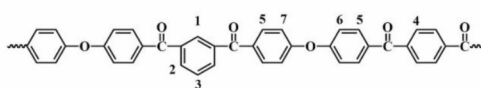
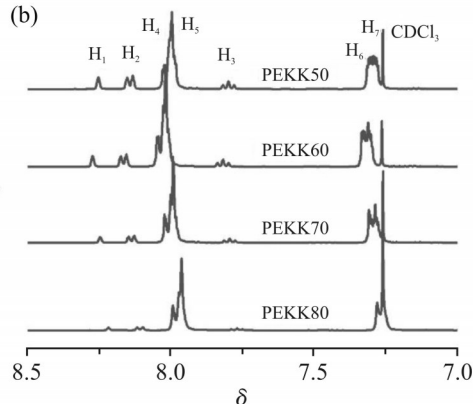


Fig.1 FT-IR spectra of PEKK copolymers

(a)



(b)

Fig.2 (a)Chemical structure and (b) $^1\text{H-NMR}$ spectra of PEKK copolymers

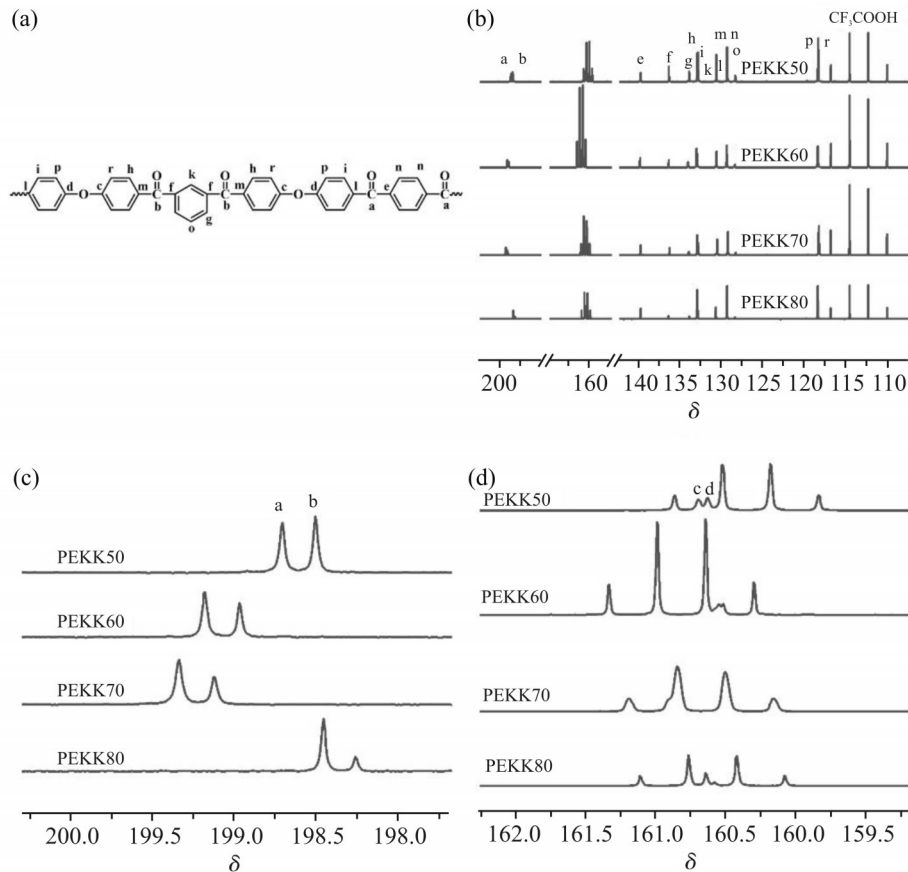


Fig.3 (a)Chemical structure and (b) ^{13}C -NMR spectra of PEKK copolymers; (c)enlarged region of δ 197.7~200.3; (d)enlarged region of 159.2~162.3

2.2 PEKK 共聚物核磁共振氢谱

使用核磁共振氢谱对聚醚酮酮共聚物的结构进行了表征,结果如图2所示。其中,溶剂氘代氯仿的化学位移为 δ 7.26, δ 8.25附近的单峰、 δ 8.14附近的双重峰和 δ 7.80附近的三重峰是间苯结构的典型特征峰。从图可知,随着间苯含量的减少,其对应的峰也逐渐减弱,同时属于对苯化学位移(δ 8.03附近)的峰的相对含量信号峰逐渐增强。核磁氢谱结果进一步证实了聚醚酮酮共聚物的结构。但需要指出的是,由于苯环上 H_4 和 H_5 , H_6 和 H_7 的化学环境十分相近,因此在核磁共振氢谱中会存在部分峰的重叠现象,使得通过氢谱计算聚醚酮酮共聚物中对位和间位基团的比例变得困难^[10]。

2.3 PEKK 共聚物核磁共振碳谱

鉴于核磁共振氢谱对聚醚酮酮结构表征的局限性,采用核磁共振碳谱对聚醚酮酮结构进行了进一步的表征,结果如图3所示。其中,谱图相应峰的归属已标注在图中,羰基的化学位移出现在 δ 199.5~198.0,随着对苯含量的增多,对苯羰基所对应

的峰信号逐渐增强,间苯羰基所对应的峰信号逐渐减弱,可根据对该处羰基峰的积分比来计算聚醚酮酮共聚物中对苯和间苯基团的比例。具体的实验投料比及相应计算的比值展示在Tab.2中。由表中数据可知,核磁共振碳谱的计算结果与实际投料比具有较好的一致性。值得注意的是,因为所使用溶剂为混合溶剂,2种溶剂加入的量并非严格的1:1,其对应峰的位置会存在些许偏移。

Tab.2 Ratio of terephthaloyl chloride and isophthaloyl chloride compared to deconvolution analysis by the ^{13}C -NMR spectra

Samples	Monomer feed T/I	Calculated T/I
PEKK50	50/50	50/50
PEKK60	60/40	60/40
PEKK70	70/30	69/31
PEKK80	80/20	78/22

2.4 高温老化对 PEKK 共聚物熔融结晶的影响

高温老化对聚芳醚酮的性能有着重要的影响。

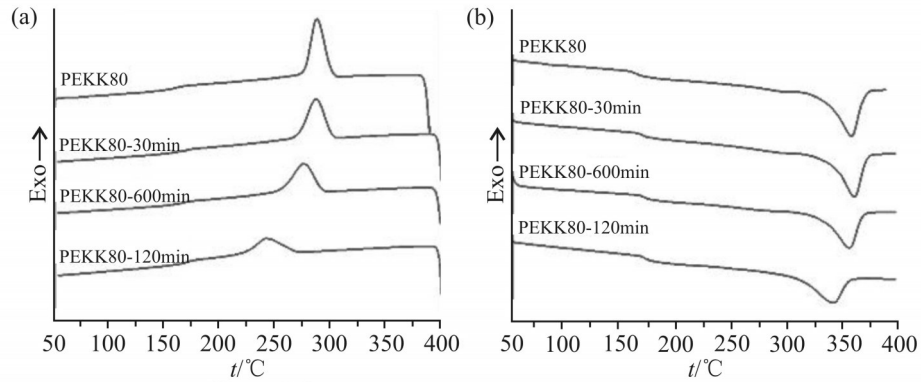


Fig.4 (a) Cooling DSC curves after high-temperature isothermal at different time and (b) subsequent heating DSC curves of PEKK80 copolymer

Tab.3 Thermal parameters of PEKK80 copolymer after isothermal at 400 °C for different time

Samples	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	${}^a\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T/^\circ\text{C}$	${}^b\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
PEKK80	169.5	364.0	35.0	302.0	36.9
PEKK80-30min	170.1	362.0	40.1	286.1	38.9
PEKK80-60min	172.5	355.8	31.4	274.4	32.7
PEKK80-120min	172.9	340.7	27.2	240.6	24.5

${}^a\Delta H_m$: enthalpy of melting; ${}^b\Delta H_c$: enthalpy of crystallization

本文采用 DSC 对在 400 °C 高温时保持不同时间后的 PEKK80 共聚物的结晶熔融行为进行了研究, 相应的结晶和熔融曲线如图 4 所示, 对应的热参数列于 Tab.3 中。可以看出, 在 400 °C 高温处理 30 min 后, PEKK80 共聚物的玻璃化转变温度和熔点的变化都较小, 但其结晶焓和熔融焓略有增大, 可能原因是在高温发生部分断链对其结晶有促进作用。随着高温处理时间的进一步延长, 其玻璃化转变温度逐渐提高, 熔点逐渐降低, 对应的熔融焓和结晶焓也逐渐降低, 造成这一现象的原因是随着高温处

理时间的延长, 聚合物发生了交联, 其结晶能力减弱, 同时交联也会使玻璃化转变温度逐渐升高。

2.5 热失重分析

热失重能准确地反映聚合物在程序升温下质量随温度的变化, 是考察聚合物热稳定性的常用手段。使用热失重分析仪对不同系列聚醚酮酮共聚物的热性能进行了表征, 得到的热失重曲线如图 5 所示。在氮气氛围中, 聚醚酮酮共聚物的 5% 热失重温度在 559~565 °C 之间, 对苯/间苯比例的高低对其影响不大。通过 DTG 曲线可以看出, 聚合物最大

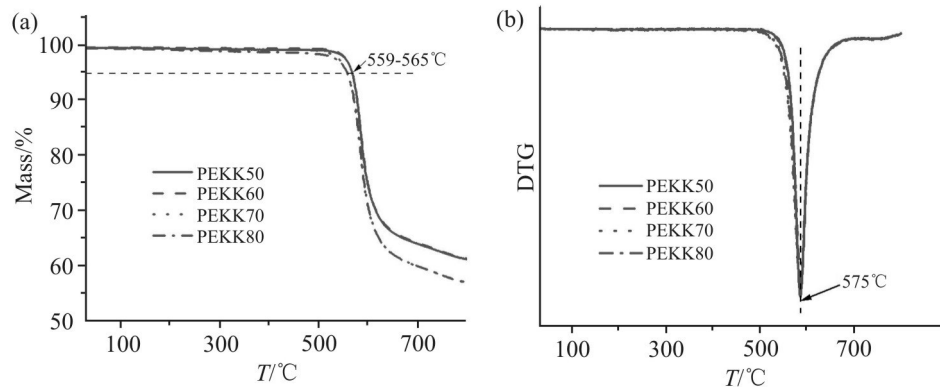


Fig.5 (a) Thermogravimetric analysis and (b) derivative thermogravimetry (DTG) curves of PEKK copolymers

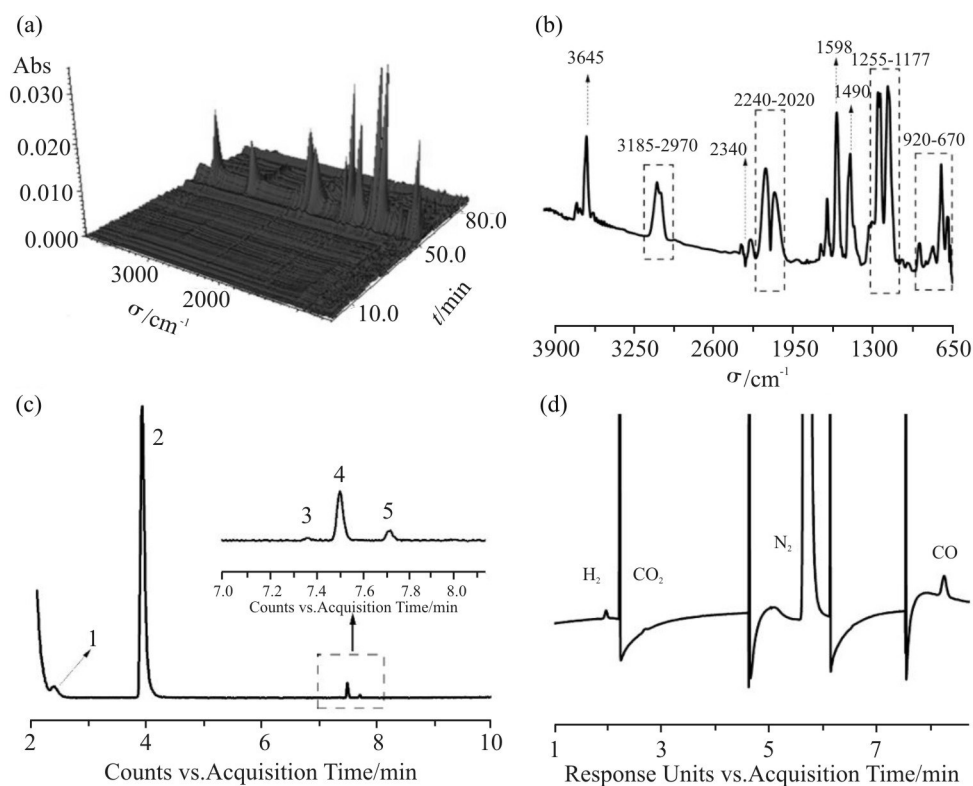


Fig.6 (a) 3D TG-IR spectra of PEKK80 copolymer during the whole degradation process; (b) FT-IR spectrum of PEKK80 copolymer at the maximum decomposition rate; (c) component residence time spectra for GC-MS; (d) signal response of TCD

分解速率处的温度约为 575 °C，且聚合物在该升温程序下只经历一种类型的热降解过程，其降解温度范围较集中，随后分解速率逐渐放缓。温度达到 800 °C 仍有较高的残留率，残留率达到了 55% 以上，说明 PEKK 共聚物具有较好的热稳定性。

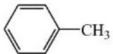
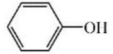
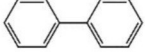
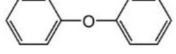
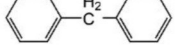
2.6 热重-红外-气质三联对热分解行为

热重-红外-气质联用技术可以用来检测聚合物热解过程中产生的气体的官能团及碎片离子质量，从而能更加准确地确定分解产物。从热重结果来看，对苯/间苯比例的高低对其热分解行为影响不大，选取 PEKK80 共聚物作为研究样品对其高温时的热分解行为进行研究。本文采用热重-红外-气质联用技术对分解过程和产物进行了分析。其结果呈现在 Fig.6 中。Fig.6(a) 为 PEKK80 在整个分解过程中检测到的 3D 红外谱图，在升温时间约为 53 min 左右，3D 谱图中出现了较明显的红外吸收峰，对应温度约为热重曲线上的最大分解速率处，这与热重的结果相一致。此外，在最大分解速率处的红外谱图如 Fig.6(b) 所示，根据红外谱图可知，PEKK80 在最大分解速率时所释放的气体主要为芳香醇类

(3645 cm^{-1})、CO ($2020\sim 2240\text{ cm}^{-1}$)， CO_2 (2340 cm^{-1} 附近)，芳香类化合物 ($2970\sim 3185\text{ cm}^{-1}$ ， 1598 cm^{-1} ， 1490 cm^{-1} ， $670\sim 920\text{ cm}^{-1}$)，Ar-O 和醚类化合物 ($1177\sim 1255\text{ cm}^{-1}$)。从这些产物可以推测，聚芳醚酮在最大分解速率处可能主要发生酮基键和醚基键的断链。Fig.6(c) 为分解所释放的气体在 GC/MS 中的停留时间曲线，所对应的可能的释放气体产物及其相对峰强度在 Tab.4 中列出。其中，苯酚所占相对峰强度最大，说明苯酚可能为该温度时的主要分解产物，其来源于 PEKK 中醚键的断链，但这并不能说明断链主要从聚芳醚酮分子链中的醚键开始，因为断链和交联可能是同时发生的，酮键断链后可能大部分存在于交联组分并未释放出对应的分解产物，关于聚芳醚酮中醚键和酮键的稳定性一直具有争议^[11-13]。热分解产物除苯酚外，还有甲苯、二苯醚、联苯、二苯基甲烷，GC/MS 结果与红外谱图结果一致。

由于 GC/MS 和红外在某些低分子量气体检测的局限性，TCD 在本研究中也采用，其对应的响应信号如 Fig.6(d) 所示，其中氮气为实验用载气，且根据聚醚酮聚合物的结构亦不会产生氮气，故属

Tab.4 Analysis results of PEKK copolymer by GC/MS

No.	Retention time/min	Tentative compound	Molecular formula	Relative intensity/%
1	2.382	Toluene		5.47
2	3.925	Phenol		92.28
3	7.357	Biphenyl		0.09
4	7.498	Diphenyl ether		1.79
5	7.719	Diphenylmethane		0.37

Ar[•] generated by chain scission and H[•] generated by crosslinking combine to form Ar-H

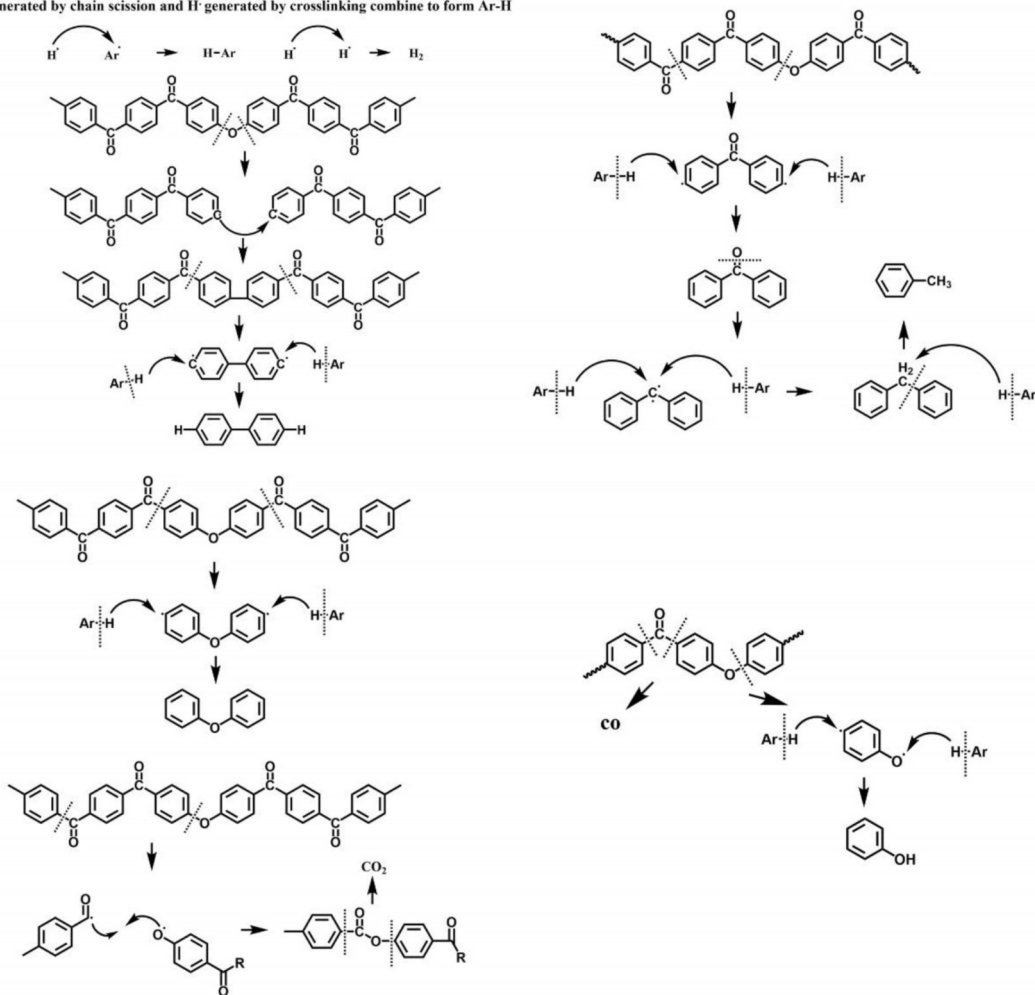


Fig.7 Thermal decomposition mechanism of PEKK

于 PEKK 样品的分解气体有 H_2 , CO 和 CO_2 , 其中 CO 所相应的峰信号较强。基于以上分解产物的分析, 将聚醚酮酮的热分解对应产物的可能反应途径推断如 Fig.7 所示。

聚醚酮酮的热分解过程推测主要是从分子链上醚键和酮键的随机断链开始, 形成苯、醚或羰自由基, 随后含苯环的自由基发生交联, 形成类似石墨的结构且具有较好的稳定性, 因此在氮气氛围下热重曲线在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 仍有较高的残留率, 这与其他研究者对 PEEK 热分解的研究结果相一致^[12]。二苯醚为聚醚酮酮分子链上重要单元, 在裂解产物中出现可归属为苯酮键的断裂和芳环上的氢转移的结果。而甲苯、联苯和二苯基甲烷不属于分子链上的结构单元, 将其归属为主链断裂后自由基与自由基的重新结合或重排等反应。而 H_2 , CO 和 CO_2 低分子产物来源于苯环上的氢转移、羰基的断链、自由基与自由基的重新结合。

3 结论

本文对含不同对苯/间苯比例的聚醚酮酮共聚物的结构进行了表征, 并对其热分解行为进行了研究。通过红外光谱、核磁共振氢谱和核磁共振碳谱对聚醚酮酮共聚物的结构进行了表征, 对相应共聚物的鉴别具有一定的指导作用。 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 高温长时间处理会使聚醚酮酮共聚物发生断链并交联, 从而降低其结晶能力, 同时熔点降低、玻璃化转变温度升高。热失重结果表明, 聚醚酮酮共聚物具有优异的热稳定性, 其热分解主要经历一种分解过程, 分解温度较高, 且最终残碳量在 55% 以上。使用热重-红外-气质联用技术对聚醚酮酮的热分解行为进行探究, 发现聚醚酮酮的断链主要发生在酮基键和醚基键之处, 随后自由基与自由基重新组合、进一步通过芳环的氢转移等反应生成小分子芳香化合物及一氧化碳、氢气、二氧化碳等气体。聚醚酮酮共聚物具有优异的耐热性能, 在对材料耐热等级有较高要求的纤维增强热塑性复合材料基体等方面具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 庞金辉, 张海博, 姜振华. 聚芳醚酮树脂的分子设计与合成及性能[J]. 高分子学报, 2013(6): 705-721.
Pang J H, Zhang H B, Jiang Z H. Synthesis, molecular design and properties of poly(aryl ether ketones) resin[J]. Acta Polymerica Sinica, 2013(6): 705-721.
- [2] Perez-Martin H, Mackenzie P, Baidak A, *et al.* Crystallinity studies of PEKK and carbon fibre/PEKK composites: a review[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 223:109127.
- [3] Hassan E A M, Ge D, Yang L, *et al.* Highly boosting the interlaminar shear strength of CF/PEEK composites via introduction of PEKK onto activated CF[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 112: 155-160.
- [4] Yuan B, Cheng Q, Zhao R, *et al.* Comparison of osteointegration property between PEKK and PEEK: effects of surface structure and chemistry[J]. Biomaterials, 2018, 170: 116-126.
- [5] Xu C, Cheng K, Liu Y, *et al.* Effect of processing parameters on flexural properties of 3D-printed polyetherketoneketone using fused deposition modeling[J]. Polymer Engineering and Science, 2021, 61: 465-476.
- [6] Choupin T, Fayolle B, Regnier G, *et al.* Macromolecular modifications of poly(etherketoneketone) (PEKK) copolymer at the melting state[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 155: 103-110.
- [7] Roland S, Moghaddam M, Tence-Girault S, *et al.* Evolution of mechanical properties of aged poly(ether ketone ketone) explained by a microstructural approach[J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 183: 109412.
- [8] Ramgobin A, Fontaine G, Bourbigot S. A case study of polyether ether ketone (i): investigating the thermal and fire behavior of a high-performance material[J]. Polymers, 2020, 12: 1789.
- [9] Vogel W, Hegde M, Keith A N, *et al.* Chemistry and properties of cross-linked all-aromatic hyperbranched polyaryletherketones[J]. Macromolecules, 2022, 55: 100-112.
- [10] Smith K J, Towle I D H, Moloney M G. Spherical, particulate poly(ether ketone ketone) by a friedel crafts dispersion polymerisation[J]. RSC Advances, 2016, 6: 13809-13819.
- [11] Patel K, Doyle C S, James B J, *et al.* Valence band XPS and FT-IR evaluation of thermal degradation of HVAF thermally sprayed PEKK coatings[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95: 792-797.
- [12] Patel P, Hull T R, McCabe R W, *et al.* Mechanism of thermal decomposition of poly(ether ether ketone) (PEEK) from a review of decomposition studies[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95: 709-718.
- [13] Tsai C J, Perng L H, Ling Y C. A study of thermal degradation of poly(aryl-ether-ether-ketone) using stepwise pyrolysis gas chromatography mass spectrometry[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1997, 11: 1987-1995.

Structural Characterization and Thermal Decomposition Behavior of Poly (ether ketone ketone) Copolymers

Jingzhao Shang¹, Ping Song^{2,3}, Guanghai Li³, Qingmin Sun³, Yong Wang³, Zhiyong Wei¹

(1. *Department of Polymer Materials, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*; 2. *School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China*; 3. *Shandong Kaisheng New Materials Co., Ltd, Zibo 255185, China*)

ABSTRACT: The structure and thermal decomposition behavior of poly(ether ketone ketone) (PEKK) copolymers were studied in detail. The structure of PEKK was characterized by FT-IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR. The obtained results are consistent with the expected polymer structure. Due to the similar chemical shifts of the hydrogens on the benzene ring of the PEKK, some peaks overlap, thus it is difficult to determine the ratio of terephthaloyl and isophthaloyl (T/I) in the structure by ¹H-NMR. Therefore, the T/I ratio in the structure was determined by ¹³C-NMR. The pyrolysis behavior of PEKK was studied by DSC, TGA and TG-IR-GC/MS. With the prolongation of high-temperature treatment time, the polymer is cross-linked, so the crystallinity and melting point decrease, and the glass transition temperature increases. Regardless of the ratio of T/I, the 5% mass loss temperature of PEKK copolymer is between 559~565 °C, and it still has a high residual carbon content at 800 °C, which indicates that the PEKK copolymer has the good thermal stability. Finally, the thermal decomposition products and decomposition mechanism were explored.

Keywords: poly(ether ketone ketone); thermal decomposition; TG-IR-GC/MS