

# 含羧基侧基聚芳醚砜醚酮酮的合成与表征

钟鸣 宋才生\* 黄冠平 刘晓玲

(江西师范大学化学与化工学院, 南昌 330027)

关键词: 聚芳醚砜醚酮酮 羧基侧基 酸值 偏苯三甲酸酐酰氯

自上世纪八十年代初英国 ICI 公司开发聚醚醚酮 (PEEK) 并投放市场以来, 聚芳醚酮作为一类新型耐热高分子材料倍受瞩目。近年来, 围绕聚芳醚酮的功能化改性研究受到了重视。一种方法是将 PEK 树脂通过化学反应引入功能侧基如磺酸基、羧基等; 另一种是利用功能化的单体合成带功能基团的聚芳醚酮, 该方法具有功能基团的数目、位置可控等优点。Wang Fei 等首先合成了带甲基取代基的 PEEK, 然后通过甲基的卤代、氧化等反应制得了功能化的 PEEK。Mikhail G. 等人通过偏苯三甲酸酐酰氯, 对苯二甲酰氯, 二苯氧基二苯甲酮共缩聚合成了主链带羧基侧基的 PEKEK。聚芳醚酮具有优良的湿热稳定性和机械力学性能, 因此带羧基侧基的 PEEKK 可作为一类新型的弱酸性离子交换树脂。

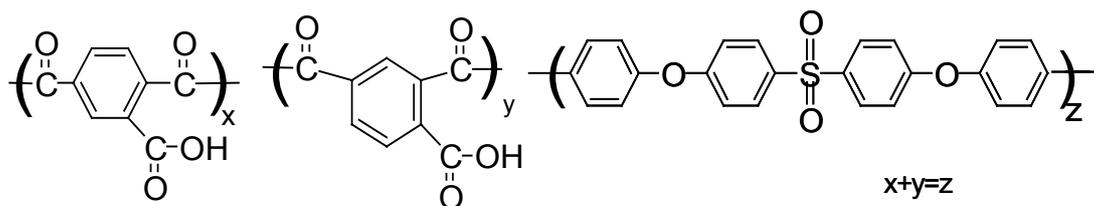
本文利用偏苯三甲酸酐酰氯 (TMAC) 和 4, 4'-二苯氧基二苯砜 (DPODPS) 采用低温溶液亲电共缩聚, 合成了带羧基侧基的聚芳醚砜醚酮酮 (PESEKK-A), 考察了聚合反应条件对分子量的影响, 用 FT-IR、DSC、酸值测定等方法研究了 PESEKK-A 的结构与性能。PESEKK-A 可作为一种结构新型的弱酸性离子交换树脂, 在稀贵金属回收利用、催化剂、水处理、氨基酸及蛋白质的分离提纯等领域有广阔的应用前景。

## 实验部分

单体的制备 DPODPS 参照文献的方法合成。mp: 142-143。

FT-IR: 1580, 1473, 1400, 1317, 1123, 1240, 841  $\text{cm}^{-1}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  6.99-7.04 (d, 8H), 7.18-7.22 (t, 2H), 7.33-7.39 (m, 4H), 7.85-7.87 (m, 4H) ppm。

PESEKK-A 的合成 采用低温溶液亲电共缩聚合成 PESEKK-A。其结构单元如下:



FT-IR: 3435, 1724, 1660, 1578, 1487, 1239, 1411, 1100, 841,  $\text{cm}^{-1}$ 。

\* 通讯联系人. E-mail: cai shengsong@yeah.net

## 结果与讨论

**单体摩尔比对聚合物分子量的影响** 改变单体的摩尔配比 DPODPS/TMAC, 合成了一系列 PESEKK-A。通过测定聚合物的对数比浓粘度, 考察了单体摩尔比对聚合物分子量的影响。实验结果见图 1, 由图 1 可知当 DPODPS/TMAC 的摩尔比为 1.05-1.06 时, 聚合物的对数比浓粘度有最大值, 即聚合物分子量达到最大值。稍过量的 DPODPS 起到了封端的作用。

**NMP 用量对聚合物分子量的影响** 单体浓度为 0.2% (mol/ml), 改变 NMP 的用量合成了一系列 PESEKK-A。实验结果见图 2, 由图 2 可知: 当其它条件不变时, NMP 的用量在 2.5—3.5ml 时聚合物粘度达最大值。可能是低分子量的聚合物溶解在 NMP 中, 使聚合物不会过早析出而有利于高分子链的进一步增长; 而过量的 NMP 使催化剂的活性降低, 不利于提高聚合物的分子量。

**溶解性试验** 聚合物除在二氯乙酸、三氟乙酸中溶解浓硫酸中溶胀外均不溶于常见的有机溶剂和普通的酸碱, 表现出优异的耐溶剂性和抗化学腐蚀性。

**酸值测定** 精确称量 1 克干燥的树脂置于锥形瓶中, 用移液管加入 20ml 已标定的 NaOH 水溶液, 浸泡 24h 后以酚酞作指示剂, 用标准盐酸溶液反滴定。酸值的定义为中和 1 克树脂中的羧基消耗氢氧化钠的毫克数 (计算公式:  $M_{NaOH} \times (C_{NaOH} V_{NaOH} - C_{HCl} V_{HCl}) \times 10^3$ )。酸值与  $i_{inh}$  的关系结果列于表 1, 由表 1 可知: 树脂的粘度越大其酸值越小。

Tab. 1 The relation of acid value with the  $i_{inh}$  of copolymers

$i_{inh}$ (dL/g)	0.12	0.263	0.335	0.438	0.483	0.516
酸值 (mg)	94.64	76.24	69.08	60.83	56.68	46.44

**聚合物的热分析** DSC 研究表明: PESEKK-A 有较高的玻璃化温度 ( $T_g=194$ ), 而无熔融结晶峰, 聚合物为无定型结构。由于羧基侧基 300 以上易分解, 熔融温度 ( $T_m$ ) 大于分解温度 ( $T_d$ ), 故在 DSC 曲线上无熔融峰出现。

**结论** 综上所述, 以 DPODPS、TMAC 为单体采用低温溶液亲电共缩聚, 可合成高分子量带羧基侧基聚芳醚砜醚酮酮聚合物。通过 FT-IR、DSC、酸值的测定等对聚合物进行了结构与性能表征。研究表明: 该聚合物有较高的玻璃化转变温度; 对数比浓粘度在 0.5 以上, 达到了高分子量聚合物的要求; 聚合物除在二氯乙酸中溶解浓硫酸中溶胀均不溶于常见的有机溶剂和普通的酸碱, 表现出优异的耐溶

剂性和抗化学腐蚀性。PESEKK-A 可作为一种结构新型的弱酸性离子交换树脂，在稀贵金属回收利用、催化剂、水处理、氨基酸及蛋白质的分离提纯等领域有广阔的应用前景。

## Synthesis and Characterization of Poly(aryl ether sulfone ether ketone ketone)s Having Pendant Carboxyl Groups

Zhong Ming Song Caisheng Huang Guanping Liu Xiaoling

(College of Chemistry and Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027, China)

**Abstract:** Having pendant carboxyl groups poly(aryl ether sulfone ether ketone ketone) (PAESEKK) was prepared by low temperature solution polycondensation with 4,4'-diphenoxy-diphenylsulfone (DPODPS) and trimellitic anhydride acid chloride (TMAC) in 1,2-dichloroethane, with the presence of  $AlCl_3$  and N-Methyl NMP. FT-IR, DSC techniques were used to study the structure and properties of the polymers. The solubility, acid value of the copolymers and the correlation between molar ratios DPODPS/TMAC, the amount of NMP and inherent viscosity of the copolymers were investigated.

**Keywords:** PESEKK Pendant Carboxyl Groups Acid Value

Trimellitic Anhydride Acid Chloride

参考文献：略。

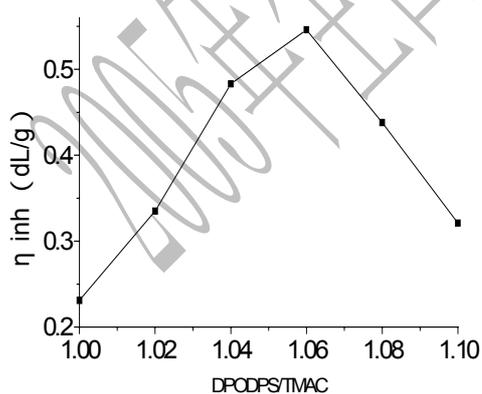


Fig1. Correlation between the DPODPS/TMAC and inherent viscosity

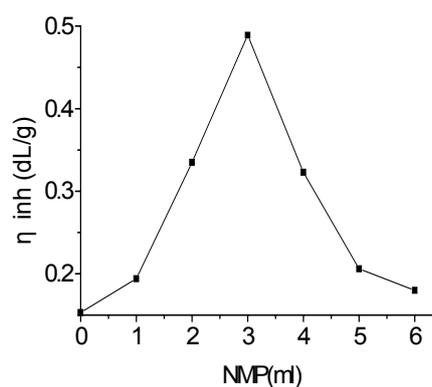


Fig2. Correlation between the NMP and inherent viscosity